Sammlung Göschen. Je in elegantem Leinwandband 80 Pf.

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

32 **Deutsche Heldensage** von Dr. O. L. Jiriczek. Mit 3 Taf. 2. Aufl.

33 **Deutsche Geschichte** im Mittelalter von Dr. F. Kurze.

36 **Herder, Cid.** Herausg. von Dr. E. Naumann.

37 **Chemie, anorganische** von Dr. Jos. Klein. 2. Aufl.

38 **Chemie, organische** von Dr. Jos. Klein. 2. Aufl.

39 **Zeichenschule** mit 17 Tafeln in Ton-, Farben- und Golddruck und 200 Voll- und Textbildern von K. Kimmich. 3. Auflage.

40 **Deutsche Poetik** von Dr. K. Borinski.

41 **Geometrie** von Prof. Mahler. Mit 115 zweifarb. Fig. 2. Aufl.

42 **Urgeschichte der Menschheit** von Dr. M. Hörnes. Mit 48 Abbildgn. 2. Aufl.

43 **Geschichte des alten Morgenlandes** von Prof. Dr. Fr. Hommel. Mit 6 Bildern und 1 Karte.

44 **Die Pflanze,** ihr Bau u. ihr Leben v. Dr. E. Dennert. Mit 96 Abbildungen. 2. Aufl.

45 **Römische Altertumskunde** von Dr. Leo Bloch. Mit 7 Vollbildern.

46 **Das Waltharilied** im Versmaße der Urschrift übersetzt u. erl. v. Prof. Dr. H. Althof.

47 **Arithmetik u. Algebra** von Prof. Dr. H. Schubert.

48 **Beispielsammlung zur** „Arithmetik u. Algebra" von Prof. Dr. H. Schubert.

49 **Griechische Geschichte** von Prof. Dr. H. Swoboda.

50 **Schulpraxis** von Schuldirektor R. Seyfert.

51 **Mathem. Formelsammlung** v. Prof. O. Bürklen. Mit 17 Fig.

52 **Römische Litteraturgeschichte** von Herm. Joachim.

53 **Niedere Analysis** von Dr. Benedikt Sporer. Mit 5 Fig.

54 **Meteorologie** von Dr. W. Trabert. Mit 49 Abbild. und 7 Tafeln.

55 **Das Fremdwort im Deutschen** von Dr. Rud. Kleinpaul.

56 **Dtsche. Kulturgeschichte** von Dr. Reinh. Günther.

57 **Perspektive** v. Hans Freyberger. Mit 88 Fig.

58 **Geometrisches Zeichnen** von Hugo Becker. Mit 282 Abb.

59 **Indogermanische Sprachwissenschaft** von Prof. Dr. R. Meringer.

60 **Tierkunde** v. Dr. Franz v. Wagner. Mit 78 Abbild.

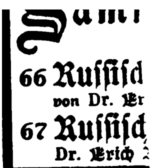
61 **Deutsche Redelehre** von Hans Probst. Mit einer Tafel.

62 **Länderkunde v. Europa.** Mit 14 Textkärtchen und Diagrammen und einer Karte der Alpeneinteilung. Von Professor Dr. Franz Heiderich.

63 **Länderkunde der außereurop. Erdteile.** Mit 11 Textkärtchen und Profilen. Von Prof. Dr. Franz Heiderich.

64 **Kurzgefaßtes Deutsches Wörterbuch.** Von Dr. F. Detter

65 **Analytische Geometrie** der Ebene von Prof. Dr. M. Simon Mit 40 Fig.



Urteil

Südd.
Auflagen vor
Kudrun in A
funden haben,
Nummer in
b) **Kudrun u**
Text zu verme

Deutsch
gemein verstän
sonders aber
Logik enthält,
Lehrgegenstand
in antikem Gen
die Denkart Fr
jährigen Krieges
den vorliegenden
aufs angelegentl
sondern auch zu

Schwäbis
Dr. W. Rein gie
volle, sondern **ger**
tischen Pädagogik.
darf man das Bü
Bearbeitung, welc
Mythologie gewi
Forschungen, wie
Kapitel über Bald

Staatsanz
deutschen Gramma
schen S… ent
Sprac… der
stellu… en
… ie
Dr… ist
… zu

Sammlung Göschen

Allgemeine
und
physikalische Chemie

von

Dr. Max Rudolphi



Urteile der Presse über „Sammlung Göschen".

Südd. Bl. f. höh. Unterr.-Anst.: Nachdem die zwei ersten Auflagen von Nr. 10 der Göschenschen Sammlung (Nibelungen und Kudrun in Auswahl) beifällige Aufnahme und sehr raschen Absatz gefunden haben, sind Herausgeber und Verleger übereingekommen, **diese Nummer in zwei Bändchen zu zerlegen: a) Der Nibelunge Nôt** 2c. **b) Kudrun und Dietrichepen.** Dadurch ist es möglich geworden, den Text zu vermehren und ihn mit größeren Lettern zu drucken....

Deutsche Lehrerzeitg., Berlin: In knappster, aber doch allgemein verständlicher Form bietet uns **Dr. Fraas** die **Geologie.** Besonders aber hat uns das 14. Bändchen, welches die **Psychologie und Logik** enthält, ungemein angesprochen. **Elsenhans** versteht es, für diesen Lehrgegenstand Interesse zu erregen. **Lessings Philotas,** der bekanntlich in antikem Gewand den Geist des siebenjährigen Krieges und vor allem die Denkart Friedrichs des Großen schildert, und die Poesie des siebenjährigen Krieges sind echt patriotische und herzerfreuliche Gaben. Nach den vorliegenden Bändchen stehen wir nicht an, die ganze Sammlung aufs angelegentlichste nicht allein zum Gebrauch in höheren Schulen, sondern auch zur Selbstbelehrung zu empfehlen.

Schwäbischer Merkur: Der bekannte Jenaer Pädagog Prof. **Dr. W. Rein** giebt in der „**Pädagogik** im Grundriß" eine **nicht nur lichtvolle,** sondern **geradezu fesselnde** Darstellung der praktischen und der theoretischen Pädagogik. Jedermann, der sich für Erziehungsfragen interessiert, darf man das Büchlein **warm empfehlen.** Nicht minder trefflich ist die Bearbeitung, welche der Marburger Germanist Kauffmann der **Deutschen Mythologie** gewidmet hat. Sie beruht durchaus auf den **neuesten Forschungen,** wie sich an nicht wenigen Stellen, z. B. in dem schönen Kapitel über Baldr, erkennen läßt.

Staatsanzeiger: Das 20. Bändchen, das einen **Abriß der deutschen Grammatik** und im Anhange eine **kurze Geschichte der deutschen Sprache** enthält, bietet auch eine gute Uebersicht der deutschen Sprachlehre und deutschen Sprachgeschichte. Die **klare** und **knappe Darstellung** giebt auf engem Raum einen **überraschend reichen Stoff.**

Pfälz. Kurier: Auch in der **griechischen Altertumskunde von Maisch** ist die Darstellung concis und, ohne den wissenschaft- harakter zu verleugnen, populär im besten Sinne des Wortes

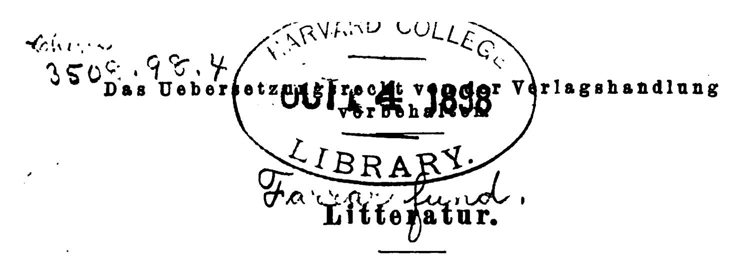
Sammlung Göschen

Allgemeine
und
physikalische Chemie

von

Dr. Max Rudolphi

Leipzig
G. J. Göschen'sche Verlagshandlung
1898



Litteratur.

Berthelot. Praktische Anleitung zur Ausführung Thermochemischer Messungen. Leipzig 1893.

Helm. Grundzüge der mathematischen Chemie. Leipzig 1894.

Jahn, H. Die Grundsätze der Thermochemie. Wien 1892.

Jahn, H. Grundriss der Elektrochemie. Wien 1895.

Le Blanc. Lehrbuch der Elektrochemie. Leipzig 1896.

Meyer, Lothar. Grundzüge der theoretischen Chemie. Leipzig 1893. 2. Aufl.

Nernst. Theoretische Chemie. Stuttgart 1893.

Oettel. Elektrochemische Uebungsaufgaben. Halle 1897.

Ostwald. Grundriss der allgemeinen Chemie. Leipzig 1890. 2. Aufl.

Ostwald. Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2 Bände. Leipzig 1893. 2 Aufl.

Ostwald. Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen. Leipzig 1893.

Planck. Grundriss der allgemeinen Thermochemie. Breslau 1893.

Rössing. Einführung in das Studium der theoretischen Chemie. München und Leipzig 1890.

Druck von Carl Rembold & Co., Heilbronn.

Inhalt.

Seite

Motto: Die tiefgehende gegenseitige Berücksichtigung der physikalischen und chemischen Forschungen und Fortschritte liegt im eigenen Interesse der heranwachsenden naturwissenschaftlichen Generation.*)

Nernst.

Einleitung.

Gesetz der Erhaltung der Energie. Gesetz der Erhaltung der Materie.

Πάντα ῥεῖ Alles fliesst, alle Dinge sind in stetigem Flusse, in ununterbrochener Bewegung und Wandelung begriffen, so lautete das Grundprinzip der Heraklitischen Weltanschauung. Alles geht in andere Bildungen über, nichts bleibt sich gleich, allein der Prozess des Wechsels ist ewig, sagt Heraklit.

Den Wechsel der Dinge, ihre Umwandlungen in einander zu erkennen zu suchen, die diese beherrschenden Gesetzmässigkeiten zu ergründen, das ist die Aufgabe der Naturwissenschaften.

Für uns handelt es sich hier um die beiden Hauptzweige der Naturwissenschaften, um Physik und Chemie, um die Lehre von der Kraft und die Lehre vom Stoff.

Die Chemie beschäftigt sich mit der Materie oder vielmehr mit den Grundstoffen, aus denen die Materie

---

*) In der Festrede gehalten am 2. Juni 1896 zur Einweihung des Instituts für physikalische Chemie und Electrochemie der Georgia Augusta zu Göttingen.

besteht. Sie sucht den Stoff in seine Grundbestandteile zu zerlegen, sie untersucht die Eigenschaften derselben, und sie erstrebt das Entstehen neuer Verbindungen durch Vereinigen der verschiedenen Grundstoffe an.

Die Physik beschäftigt sich mit der Umwandlung der verschiedenen Energiearten in einander, wie z. B. der elektrischen Energie in Wärmeenergie, und sucht die hierbei herrschenden Gesetzmässigkeiten aufzudecken und zu erkennen.

Zwei Grundgesetze, deren Gültigkeit heute unumstösslich feststeht, bilden die Grundmauern, auf denen die Lehrgebäude der Physik und Chemie sich aufbauen, das Gesetz von der Erhaltung der Energie und das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes. Der Stoff ist ewig, und die Kraft ist unvergänglich.

Bei allen chemischen Prozessen ist die Summe der in die Reaktion eintretenden Bestandteile stets gleich der Summe der sich bildenden Endprodukte.

So lautet das Grundgesetz der Chemie. Es spricht die Anwendung des Gesetzes der Erhaltung des Stoffes auf die chemischen Reaktionen aus.

Bei den Reaktionen sind zwei entgegengesetzte Arten zu unterscheiden. Es handelt sich entweder darum, verschiedene Stoffe miteinander zu einem neuen, einheitlichen Körper zu vereinigen oder zusammengesetzte Stoffe in ihre einfachsten Bestandteile zu zerlegen. Es handelt sich natürlich hier nur um Vereinigen und Zerlegen auf chemischem Wege, durch chemische Reaktionen, nicht aber um solche auf mechanischem Wege.

Allgemeine Chemie.

Chemische Verbindung und mechanisches Gemenge.

Mischt man zwei verschiedene Stoffe und mengt sie so gut durcheinander, dass sie eine einheitliche Substanz zu bilden scheinen, man hat es doch nur mit einer Mischung zu thun, keineswegs mit einer chemischen Verbindung. Eine chemische Verbindung ist dadurch bestimmt, dass die Teile, die sie zusammensetzen, immer nur in ganz bestimmten Verhältnissen zu einander stehen können. Bei einer mechanischen Mischung hingegen kann man das Verhältnis der Teile zu einander in jeder beliebigen Weise abändern. Eine mechanische Mischung ist aber auch kein einheitlicher Körper, der nur auf chemischem Wege verändert werden könnte, rein mechanische Hilfsmittel genügen, um sie wieder in ihre Teile zu zerlegen.*) Um solche Gemische handelt es sich für uns nicht, hier kommen nur in Betracht die chemischen Verbindungen.

Element. Atom. Molekül.

Zerlegt man eine chemische Verbindung, so gelangt man schliesslich zu Bestandteilen, deren weitere Zerlegung unmöglich ist, die sich jedenfalls bisher auf keine Weise mehr in einfachere Bestandteile haben trennen lassen. Man bezeichnet sie als Grundstoffe oder Elemente. Wir kennen deren etwa 70, aus denen sich alle Stoffe, die in der Natur vorkommen oder künstlich darstellbar sind, aufbauen. Die kleinsten Teilchen der Elemente, die auf keine Weise weiter geteilt werden können, die kleinsten Teilchen, die Ver-

*) Vgl. Sammlung Göschen, Nr. 37, Anorganische Chemie.

bindungen eingehen können, nennen wir Atome. Diese können sich nun sowohl mit anderen Atomen desselben Elementes wie solchen anderer Elemente vereinigen. Für sich allein sind die Atome im allgemeinen nicht existenzfähig. Das kleinste existenzfähige Teilchen Silber (Ag_2) besteht nicht aus einem, sondern aus 2 Atomen Silber, man nennt den kleinsten für sich existenzfähigen Teil eines Elementes Molekül. Die Moleküle sind also im allgemeinen Atomkomplexe; das Silbermolekül eine Vereinigung von 2 Silberatomen, ein Silbernitratmolekül ($AgNO_3$) ist ein Komplex von 5 Atomen.

Symbole der Elemente.
Atomgewicht. Einheit der Atomgewichte.

Wie die Stenographie eine abgekürzte Schreibweise aller Sprachlaute bezweckt, so hat die Chemie ihre eigene abgekürzte symbolische Schreibweise, um alle Vorgänge kurz, genau und doch unzweideutig auszudrücken. Die Buchstaben ihres Alphabets, das aus den Elementen besteht, drückt sie nicht durch die Namen derselben, wie Silber, Gold, Eisen aus, sondern durch ein oder zwei Buchstaben, die zumeist die Anfangsbuchstaben der die Elemente in lateinischer Sprache bezeichnenden Worte sind. So bedeutet Fe (von ferrum) Eisen, Au (von aurum) Gold, Ag (von argentum) Silber. Diese Buchstaben bezeichnen zugleich ganz bestimmte Mengen dieser Elemente und zwar die kleinsten in Verbindungen vorkommenden Mengen, also Atome.

Au bedeutet also ein Atom Gold, Fe ein Atom Eisen, aber nicht nur ein Atom Gold, ein Atom Eisen,

sondern ein Atomgewicht Gold resp. ein Atomgewicht Eisen, also die kleinste Gewichtsmenge Gold oder Eisen, mit der diese Elemente in Verbindungen eintreten können. Man kann diese Gewichtsmengen nicht absolut bestimmen, sondern nur relativ d. h. in Bezug auf den kleinsten in eine Verbindung eintretenden Gewichtsteil eines Elementes, dessen Gewicht man willkürlich festsetzt. Man hat sich bei dieser Wahl teils für den Wasserstoff entschieden und dessen Atomgewicht gleich 1 gesetzt, weil sein Atomgewicht das kleinste ist unter denen aller Elemente, teils auch für den Sauerstoff.

In Bezug auf das Atomgewicht des Wasserstoffs, dieses gleich 1 gesetzt, wurde das des Sauerstoffs zu 15,96 bestimmt. Die hierauf bezüglichen Atomgewichtsbestimmungen sind noch ziemlich allgemein in Gebrauch. Es kommen aber heutzutage diejenigen mehr auf, die auf Sauerstoff als Einheit bezogen sind. Ein Grund, diese vorzuziehen, ist vorhanden. Das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs ist sehr schwer genau zu bestimmen, weil er äusserst schwierig genügend rein zu erhalten ist. Da das Verhältnis des Atomgewichts des Sauerstoffs zu dem des Wasserstoffs angenähert 16 : 1 ist, so hat man das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16 gesetzt.

Bestimmung der Atomgewichte.

Es möge nun an einem einzigen Beispiel gezeigt werden, wie man die relativen Atomgewichte der übrigen Elemente bestimmt.

Glüht man Kupferoxyd, und leitet man einen Strom von Wasserstoffgas darüber, so entzieht der

Wasserstoff dem Kupferoxyd den Sauerstoff, er reduziert, wie man sagt, das Kupferoxyd zu metallischem Kupfer und vereinigt sich mit dem Sauerstoff zu Wasser (H_2O). Man fängt das Wasser auf und wägt dessen Menge. Sie sei 30,519 g, welche Menge seiner Zeit von Berzelius und Dulong, die diese Methode zuerst anwandten, erhalten wurde. Das Kupferoxyd, das vor und nach dem Versuch gewogen wurde, hatte an Gewicht 27,129 g verloren. So viel Sauerstoff war also dem Kupferoxyd entzogen. Es hatten sich also 27,129 g Sauerstoff mit (30,519 g — 27,129 g =) 3,390 g Wasserstoff zu 30,519 g Wasser vereinigt. Setzt man nun die Masse des Sauerstoffs gleich 16, so können wir die Proportion aufstellen:

$$16 : x = 27{,}129 : 3{,}390,$$

und erhalten:

$$x = \frac{16 \times 3{,}390}{27{,}129} = 1{,}9994.$$

Wenn nun in keiner Wasserstoffhaltenden Verbindung weniger als 1,9994 Gewichtsteile gefunden wären, so würde das Atomgewicht desselben 1,9994 sein. In anderen Verbindungen findet sich aber der Wasserstoff nur mit der halb so grossen Gewichtsmenge. Wir haben also im Wasser nicht eine Verbindung von 1 Atom Sauerstoff mit einem, sondern mit zwei Atomen Wasserstoff. Das Atomgewicht desselben ist also gemäss der Formel des Wassers (H_2O) gleich $x/_2$, also gleich 0,9997 zu setzen.

Tabelle der Elemente.

In der folgenden Tabelle sind die bekannten Elemente nach zunehmendem Atomgewichte ge-

ordnet. Die erste Spalte enthält den Namen des Elementes, die zweite seine symbolische Bezeichnung, die dritte das Atomgewicht.

Element	Symbol	Atomgewicht	Element	Symbol	Atomgewicht
Wasserstoff			Strontium	Sr	87,52
(Hydrogenium)	H	1,0075	Yttrium	Y	89,00
Lithium	Li	7,030	Zirkonium	Zr	90,67
Beryllium	Be	9,100	Niobium	Nb	94,20
Bor	B	11,000	Molybdän	Mo	96,10
Kohlenstoff			Rhodium	Rh	103,10
(Carbonium)	C	12,003	Ruthenium	Ru	103,80
Stickstoff			Palladium	Pd	106,70
(Nitrogenium)	N	14,041	Silber		
Sauerstoff			(Argentum)	Ag	107,938
(Oxygenium)	O	16,000 *)	Cadmium	Cd	112,08
Fluor	Fl	18,990	Indium	In	113,70
Natrium	Na	23,058	Zinn (Stannum)	Sn	118,10
Magnesium	Mg	24,38	Antimon		
Aluminium	Al	27,08	(Stibium)	Sb	120,29
Silicium	Si	28,40	Tellur	Te	125,—
Phosphor	P	31,03	Jod	J	126,864
Schwefel			Caesium	Cs	132,88
(Sulphur)	S	32,063	Baryum	Ba	137,04
Chlor	Cl	35,453	Lanthan	La	138,5
Kalium	K	39,136	Cerium	Ce	140,2
Calcium	Ca	40,—	Neodym	Nd	140,8
Scandium	Sc	44,09	Praseodym	Pr	143,6

*) Umsomehr sind hier die auf Sauerstoff = 16 bezüglichen Atomgewichte angeführt, als in Sammlung Göschen Nr. 37, Anorgan. Chemie, Seite 18 schon die bisher gebräuchlicheren, auf Wasserstoff = 1 bezogenen gegeben sind.

Element	Symbol	Atomgewicht	Element	Symbol	Atomgewicht
Titan	Ti	48,13	Samarium	Sa	150,—
Vanadium	V	51,21	Erbium	Er	166,—
Chrom	Cr	52,15	Ytterbium	Yb	173,20
Mangan	Mn	55,09	Tantal	Ta	182,80
Eisen (Ferrum)	Fe	56,00	Wolfram	W	184,—
Nickel	Ni	58,50	Osmium	Os	191,60
Kobalt			Iridium	Ir	193,18
(Cobaltum)	Co	59,10	Platin	Pt	194,83
Kupfer			Gold (Aurum)	Au	197,25
(Cuprum)	Cu	63,44	Quecksilber		
Zink	Zn	65,38	(Hydrargyrum)	Hg	200,4
Gallium	Ga	69,90	Thallium	Tl	204,15
Germanium	Ge	72,32	Blei (Plumbum)	Pb	206,911
Arsen	As	75,00	Wismuth		
Selen	Se	79,07	(Bismuthum)	Bi	208,01
Brom	Br	79,96(3)	Thorium	Th	232,40
Rubidium	Rb	85,44	Uran	U	239,40

Gesetz der multiplen Proportionen.

Verbindet sich ein Element mit einem anderen in mehreren Verhältnissen, so stehen die Massen desselben zu einander in einfachen, rationalen Verhältnissen.

Dieses ist das zweite wichtige Gesetz der Vereinigung chemischer Elemente miteinander, das Gesetz der multiplen Proportionen. Es entdeckt zu haben, ist Daltons Verdienst.

Es besagt, wenn sich ein Element mit einem anderen in mehreren Verhältnissen verbindet, so stehen die Massen desselben zu einander in Verhältnissen, wie 1 : 2 : 3 : 4 u. s. w.

Sauerstoff vereinigt sich z. B. mit Stickstoff wie mit Schwefel in verschiedenen Verhältnissen zu Verbindungen. So vereinigen sich z. B.:

12 Gewichtst.	C	sowohl mit	16	Gewichtst.	O,	als auch
12 „	C	„	2×16	„	O,	und
32,06 „	S	„ „	2×16	„	O,	als auch
32,06 „	S	„	3×16	„	O.	

Die Gewichtsmengen des Sauerstoffs, die sich mit einem Kohlenstoffatom vereinigen, stehen also im Verhältnis 1 : 2, die Gewichtsmengen, die sich mit einem Schwefelatom vereinigen, im Verhältnis 2 : 3 zu einander. Die Gewichtsmengen, in denen sich die Elemente vereinigen, verhalten sich zu einander wie ihre Atomgewichte, oder wie ganze Vielfache derselben.

Die drei Aggregat-Zustände.

Alle Elemente, überhaupt alle Naturkörper lassen sich nach dem Aggregatzustande, in dem sie sich befinden, in drei Klassen sondern, in gasförmige, flüssige und feste, oder (wie neuerdings vorgeschlagen wird) krystallisierte Körper. Die meisten Körper lassen sich durch Temperaturänderungen aus einem Aggregatzustand in den anderen überführen. Von vielen Stoffen sind alle drei Aggregatzustände bekannt; erwähnt seien von den Elementen der Schwefel, der in krystallisiertem Zustande in der Natur vorkommt, leicht schmelzbar und auch leicht in den gasförmigen Zustand überzuführen ist, von den Verbindungen das Wasser (H_2O). Letzteres in seinen drei Aggregatzuständen kennen zu lernen, hat wohl jeder schon Gelegenheit gehabt.

Die Gase.

Boyle-Mariotte'sches Gesetz.

Während wir an den Krystallen nicht nur Regelmässigkeit der Form, sondern häufig auch die schönen Farben derselben mit Bewunderung wahrnehmen, sehen wir die Gase, da sie zum grössten Teil farblos sind, überhaupt nicht. Im Gaszustande erfüllt ein Körper zudem jedes beliebige Volum, jeden Raum, den man ihm darbietet, gleichmässig aus.

Lässt man aber auf eine beliebige Gewichtsmenge eines Gases bei einer bestimmten Temperatur (t) einen Druck (p) einwirken, so nimmt das Gas ein ganz bestimmtes Volumen (v) ein. Aendert man den Druck, so ändert sich gleichzeitig das Volum, welches die Gasmenge einnimmt. Wächst der Druck, so nimmt das Volumen ab; nimmt der Druck ab, so wächst das Volumen. Es nehme ein Gas bei der Temperatur (t) unter dem Drucke ($p = 4$ Atmosphären) ein Volumen (v) von 4 Litern ein. Geht der Druck auf 2 Atmosphären ($= p_1$) herab, so nimmt das Volum um weitere 4 Liter (es ist jetzt also $v_1 = 8$ Liter) zu. Das Volumen wird aber halb so gross, also gleich 2 Litern (v_2), wenn der Druck sich verdoppelt und auf 8 Atmosphären ($= p_2$) anwächst. Bilden wir in den 3 Fällen das Produkt aus Druck und Volum, so erhalten wir:

$p\,v$, $p_1\,v_1$, $p_2\,v_2$ resp. 4×4, 2×8, 8×2, oder $16 = 16 = 16$ und demnach $p\,v = p_1\,v_1 = p_2\,v_2$.

Das diesem Verhalten aller Gase zu Grunde liegende Boyle-Mariotte'sche Gesetz lautet in allgemeiner Fassung:

Bei konstanter Temperatur ist das Produkt aus Druck und Volum einer Gasmasse konstant oder

Bei konstanter Temperatur stehen die Volumina einer Gasmasse in umgekehrtem Verhältnisse zu einander wie die zugehörigen Drucke.

In Form von Gleichungen geschrieben, haben wir also:

$$v p = v_1 p_1 \text{ oder}$$
$$v_1 : v = p : p_1.$$

Gay-Lussac-Dalton'sches Gesetz. Normaldruck. Ausdehnungskoëfficient. Spannungskoëfficient. Absoluter Nullpunkt.

Gay-Lussac und Dalton machten nun gleichzeitig die weitere Entdeckung, dass

bei gleichen Temperaturänderungen das Volum eines Gases (wenn man den Druck konstant erhält), resp. (wenn man das Volum konstant erhält) der Druck desselben um einen bei allen Gasen gleichen Betrag wächst.

Diese Zunahme beträgt für eine Temperaturerhöhung von 1^0 für das Volum 1 (bei konstantem Druck) $\frac{1}{273}$ oder 0,00367 des Volums bei 0^0, ebensoviel bei konstantem Volum für den Druck. Als Normaldruck gilt der einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe bei 0^0. Für einen Quadratcentimeter ist derselbe gleich dem Gewicht einer 760 mm hohen Quecksilbersäule von einem Querschnitt von 100 qmm, also gleich 1033 g.

Die Volumzunahme α pro 1^0 bezeichnet man als Ausdehnungskoëfficienten, die Druckzunahme α als Spannungskoëfficienten eines Gases. Wir

können daher folgende Gleichungen aufstellen, die ohne nähere Erklärung verständlich sein werden:

$$v_{t^0} = v_{0^0} (1 + \alpha t) = v_{0^0} (1 + 0{,}00367\, t^0),$$

wenn der Druck konstant erhalten wird, und

$$p_{t^0} = p_{0^0} (1 + \alpha t) = p_{0^0} (1 + 0{,}00367\, t^0),$$

wenn das Volum konstant erhalten wird, und

$$(p\, v)_{t^0} = p_{0^0} \cdot v_{0^0} (1 + \alpha t) = p_{0^0} \cdot v_{0^0} (1 + 0{,}00367\, t^0),$$

wenn sich Druck und Volum gleichzeitig ändern, also das Produkt aus Druck und Volum die entsprechende Aenderung α pro 1^0 erfährt.

Messen wir nun die Temperatur durch Zählen der Temperaturgrade von 273^0 unter Null, vom sogenannten absoluten Nullpunkt ab, und ersetzen wir in unserer letzten Gleichung t durch T, so müssen wir dafür schreiben $T - 273$ ($= t$), erhalten also

$$p\, v = p_0\, v_0\, 1 \left(+ \alpha\, (T - 273)\right) = p_0\, v_0 \left(1 + \frac{T - 273}{273}\right)$$

$$p\, v = \frac{p_0\, v_0}{273}\, T \text{ resp. } p\, v = R\, T,$$ wenn wir die Konstante $\frac{p_0\, v_0}{273} = R$ setzen.

Der absolute Nullpunkt (-273^0) ist dadurch charakterisiert, dass ein auf diese Temperatur abgekühltes Gas gar keinen Raum einnimmt, sein Volumen ist gleich Null, da ja bei Abkühlung der Temperatur eines Gases unter 0^0 das Volum desselben pro 1^0 um $\frac{1}{273}$ abnimmt. Dies ist aber nur ein angenommener idealer Grenzfall. Wir wissen nicht, ob das Gesetz

für so tiefe Temperaturen noch Gültigkeit hat. Der Gültigkeit der Temperaturzählung von — 273° ab thut dieser Umstand natürlich keinen Abbruch. Ueberhaupt zeigt das Verhalten der Gase kein strenges Innehalten obiger Gesetzmässigkeiten. So lassen sich Gase, welche dem Punkte der Umwandlung in Flüssigkeiten nahe sind, im allgemeinen stärker zusammendrücken als der zu erwartenden Gesetzmässigkeit entspricht.

Volumverhältnisse chemischer Verbindungen.

Streng gültig hat sich aber das gleichfalls von Gay-Lussac aufgestellte Gesetz erwiesen, dass

von Gasen, die sich miteinander verbinden, stets in einfachem rationalem Zahlenverhältnisse stehende Volumina in Reaktion treten,

und dass das Volum des hierbei entstandenen Stoffes, wenn dieser ebenfalls gasförmig ist, zu dem der ursprünglichen Gase gleichfalls in rationalem Verhältnisse steht.

So geben 1 Vol. gasförmigen Chlors (Cl) und 1 Vol. Wasserstoff (H) 2 Vol. Chlorwasserstoff (HCl); 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Wasserstoff 2 Vol. Wassergas; 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Ammoniakgas. Man erhält also bei der Vereinigung von 2 Litern Wasserstoffgas mit 1 Liter Sauerstoffgas 2 Liter Wassergas.

Dampfdichte.

Die Dichten chemischer Verbindungen im Gaszustande kann man hiernach berechnen, sofern man diejenigen der in Reaktion tretenden Gase resp. der gasförmigen Elemente und die Volumverhältnisse bei der Reaktion kennt. Dies geschieht dann in gleicher

Weise, wie man etwa das spezifische Gewicht irgend einer Legierung berechnet, wenn man die spezifischen Gewichte der diese bildenden Metalle und deren Mengenverhältnis zu einander kennt.

Das spezifische Gewicht der Gase ist ebenso eine Verhältniszahl wie das Atomgewicht. Handelt es sich dort um das Verhältnis des Atomgewichtes eines beliebigen Elements zu demjenigen des als Vergleichselement angenommenen, so kommt es hier darauf an, das Verhältnis der spezifischen Gewichte der Gase zu dem eines Normalgases zu bestimmen. Auch hier gilt es wieder die Frage, für welches Gas man sich entscheiden soll. Nach dem Vorgange der Physiker hat man sich hier für atmosphärische Luft entschieden, obwohl diese keine chemische Verbindung, sondern ein Gemisch wechselnder Zusammensetzung ist. Am passendsten wäre es wohl gewesen, ein Element in gasförmigem Zustande, auch hier vielleicht den Sauerstoff, zu wählen, wie dies angebahnt wird. Man setzt also jetzt das spezifische Gewicht der Luft gleich 1 und bezieht darauf das spezifische Gewicht aller Gase.

Als spezifisches Gewicht eines festen Körpers bezeichnet man das Verhältnis der Masse desselben zu der Masse des gleichen Volumens Wasser von 4°. Das spezifische Gewicht eines Gases giebt das Verhältnis des Gewichtes eines Gasvolumens zu dem des gleichen Volumens atmosphärischer Luft von gleicher Temperatur und gleichem Druck. Dies Verhältnis bleibt konstant, wenn man Temperatur oder Druck beider Gase gleichmässig ändert; denn die dadurch hervorgerufenen Veränderungen der Volumina, als auch

der Massen und Gewichte sind für beide Gase dieselben, wie aus dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz hervorgeht.

Für das spezifische Gewicht eines Gases ist die Bezeichnung „Dampfdichte“ gebräuchlich. Man bestimmt die Dampfdichten nach folgenden Methoden.

Dampfdichtebestimmungen.

I. Die Dumas'sche Methode.

Ein gut getrockneter Glasballon von etwa 100 bis 300 cbcm Inhalt mit angeschmolzenem Glasrohr wird mit einigen Grammen der betreffenden Substanz beschickt. Vorher ist das Glasrohr in eine dünne Spitze auszuziehen und dieser Teil desselben dabei etwas zu biegen, wie die Figur (1) zeigt. Man lässt dann den Ballon in eine Flüssigkeit (gewöhnlich Wasser) eintauchen und erhitzt diese bis auf etwa 20° über den Siedepunkt der zu verdampfenden Substanz. Die Substanz im Kolben verdampft, sie strömt aus der Oeffnung aus. Sobald das Ausströmen aufhört, schmilzt man das ausgezogene Rohr zu und liest Temperatur und Barometerstand ab. Man wägt nun den mit Gas gefüllten Kolben, den man vorher leer gewogen hat, und liest wiederum Temperatur und Druck ab. Die Gewichtsdifferenz beider Wägungen giebt das Gewicht der Gasmenge. Um das Volum derselben zu erhalten,



Fig. 1.

füllt man jetzt den Ballon mit Wasser von bekannter Temperatur, also auch von bekanntem spezifischem Gewicht. Die Differenz der dritten und ersten Wägung durch das spezifische Gewicht des Wassers dividiert giebt den Rauminhalt des Ballons d. h. das Volum der Gasmasse. Diese Grösse mit dem spezifischen Gewicht der Luft multipliziert giebt das Gewicht des gleichen Volumens atmosphärischer Luft. Die Daten zur Berechnung der Dampfdichte des betreffenden Gases sind somit jetzt vorhanden.



Fig. 2.

II. Gay-Lussac-Hofmann'sche Methode.

In einem kleinen, etwa 2 cbcm fassenden Fläschchen, das zuerst leer gewogen wird, wägt man eine kleine Menge der zu vergasenden Flüssigkeit ab und bringt dasselbe dann unter Quecksilber in die kalibrierte Röhre *R*. Es steigt sofort und schwimmt in der Röhre auf der Quecksilbermasse. Leitet man nun von einem Kesselchen (*K*) die Dämpfe einer siedenden Flüssigkeit in das Rohr *D*, welches die Röhre *R* umgiebt, so erhitzt sich diese auf die Temperatur der siedenden Dämpfe; bei Wasserdämpfen also auf 100°, bei Amylalkohol auf

130°. Die Temperatur dieser Dämpfe muss etwas höher liegen als der Siedepunkt der in dem Fläschchen befindlichen Substanz. Diese verdampft. Stand das Quecksilber bisher bis zur Höhe *I*, so sinkt es jetzt bis zur Stellung *II*, da die verdampfende Substanz sich ausdehnt und das Quecksilber zurückdrängt. Das Volum, welches die Substanz erfüllt, kann man an der Teilung der Röhre direkt ablesen. Es sei v. Das Gewicht des gleichen Luftvolumens ist $v \cdot \lambda$, wenn λ das spezifische Gewicht der Luft bei der betreffenden Temperatur bezeichnet. Das Gewicht der verdampften Flüssigkeit sei m. Das spezifische Gewicht derselben im Gaszustande ist dann

$$d = \frac{m}{v \cdot \lambda}.$$

III. Methode nach Victor Meyer.

Die Substanz wird in ein dünnes, vorher gewogenes Glasröhrchen eingeschmolzen. Wägt man nun das ganz gefüllte Gläschen wiederum, so kennt man die Menge derselben. Der eigentliche Apparat besteht aus einem langen, in seinem unteren Teile stark erweiterten Glasrohr. An dem oberen Ende ist ein enges Gasentbindungsrohr angeschmolzen. Das Glasrohr wird im Dampfbade auf konstante Temperatur gebracht und danach das Glasröhrchen mit der Substanz schnell hineingebracht. Die Temperatur des Dampfbades muss über dem Siedepunkt der Substanz liegen. Diese wird sich dann ausdehnen, das Glasröhrchen, in dem sie sich befindet, zersprengen und verdampfen. Der sich bildende Dampf wird aus dem Glasrohr ein gleiches Volumen Luft verdrängen. Diese kann nur

durch das Gasentbindungsrohr entweichen und wird über Wasser in einem Messcylinder aufgefangen.

Geeignet sind Dampfbäder von Wasser, Anilin oder Schwefel, die Temperaturen von 100°, 183° und 448° geben.

Dampfdichten von Verbindungen.

Die Dampfdichten gasförmiger Verbindungen lassen sich nun leicht aus denen der Elemente berechnen. Es sei die Dichte des Wasserstoffs gleich 0,0693, die des Chlors zu 2,45 gefunden worden. Die Volumverhältnisse bei der Bildung von Chlorwasserstoff haben wir eben besprochen. Wir wissen, dass bei der Vereinigung von einem Volum Wasserstoff im Gewicht von 0,0693 g mit einem Volum Chlor (Gew. 2,4502 g) 2 Volume Chlorwasserstoff im Gewichte von 2,5195 g entstehen. Demnach wiegt ein Volum Chlorwasserstoff 1,2597 g. Das spezifische Gewicht des Chlorwasserstoffs ist also gleich 1,2597. Wiegt ein Luftvolumen 1 g, so wiegt das gleich grosse Chlorwasserstoffvolumen 1,2597 g.

Avogadro's Regel.
Berechnung von Dampfdichten.

Um die Gay-Lussac'sche Entdeckung ungezwungen erklären zu können, stellte Avogadro den Satz auf, dass

alle Gase unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes in gleichen Volumteilen die gleiche Anzahl Moleküle enthalten.

Dieser Satz spricht kein Gesetz aus, sondern nur eine Annahme. Er ist eine Hypothese, deren Nützlichkeit sich aber sehr häufig erwiesen hat.

Nehmen wir nun an, dass in einem Volum Wasserstoffgas die gleiche Anzahl Wasserstoffmolekeln vorhanden sind wie Sauerstoffmolekeln in dem gleichen Sauerstoffvolum, so stehen die Gewichte der Molekeln dieser beiden Gase zu einander im Verhältnis ihrer spezifischen Gewichte oder anders ausgedrückt:

Die Molekulargewichte gasförmiger Stoffe stehen in demselben Verhältnis zu einander wie ihre spezifischen Gewichte.

Die spezifischen Gewichte gasförmiger Stoffe, die Dampfdichten derselben, sind hiernach für alle möglichen Verbindungen leicht zu berechnen, wenn man deren Zusammensetzung kennt. Man muss zu diesem Zwecke nur die Dampfdichte eines einzigen Elementes z. B. des Sauerstoffs kennen. Sie ist 1,1056 g. Das Molekulargewicht des Sauerstoffs ist 32, das Molekulargewicht jeder anderen Verbindung, deren Konstitution wir kennen, berechnen wir, indem wir für jedes Atom das Atomgewicht einsetzen. Nehmen wir wie vorher Chlorwasserstoff, so haben wir, da H = 1,0075, Cl = 35,453 zu setzen ist, dessen Molekulargewicht gleich 36,4605. Wir können die Proportion aufstellen:

$$32 : 36{,}4605 = x : 1{,}1056 \text{ und erhalten } x = 1{,}26.$$

Die Dampfdichte des Chlorwasserstoffs ist demnach 1,26 d. h. Chlorwasserstoff 1,26 mal so schwer wie atmosphärische Luft.

Abnorme Dampfdichten. Dissociation der Gase.

Während nun im allgemeinen die Bestimmungen der Dampfdichten die Annahme der Avogadro'schen

Hypothese rechtfertigen, hat sich bei einigen Dampfdichtebestimmungen ein scheinbarer Widerspruch dagegen gezeigt, den aufzuklären aber vollauf gelungen ist. Es wurden einige beobachtete Dampfdichten kleiner, andere grösser gefunden, als der Avogadroschen Regel entsprach. Das bekannteste Beispiel hierfür ist das Chlorammonium (NH_4Cl). Die Dichte des Salmiakdampfes wurde zu 1,01 gefunden. Berechnen wir dieselbe aus der Gleichung

$O_2 : NH_4Cl = 1,1056 : x$ oder $32 : 36 = 1,1056 : x$,

so finden wir aber $x = 1,849$. Es gelang nun nachzuweisen, dass das Chlorammonium im gasförmigen Zustande in seine Komponenten NH_3 und HCl zum grossen Teil zerfallen ist. Durch diesen Zerfall verdoppelt sich natürlich die Zahl der Molekeln und ebenso das Volum. Jede Molekel NH_4Cl giebt ja beim Zerfall eine solche HCl und eine NH_3. Infolge der Verdoppelung des Volums wird natürlich die Dichte nur halb so gross gefunden. Etliche Molekeln sind aber noch unzerfallen vorhanden, woraus sich der etwas grössere beobachtete Wert als 0,925 für x erklärt. Solche Dampfdichten bezeichnet man als abnorme Dampfdichten, den Zerfall der Moleküle als Dissociation. Zu grosse Dampfdichten können hierdurch nicht erklärt werden. Es kommt aber auch der umgekehrte Fall vor, nämlich dass sich mehrere Moleküle zu Molekülkomplexen vereinigen. Vereinigen sich 2 oder 3 Moleküle zu einem Komplex, so muss natürlich das Volum auf die Hälfte oder ein Drittel seiner ursprünglichen Grösse zurückgehen. Eine solche Vereinigung mehrerer Moleküle tritt bei einigen

Gasen ein, wenn ihre Temperatur sich mehr dem Siedepunkt nähert. Während die Dampfdichte des Schwefels für Dampf von etwa 1000° den erwarteten Wert 2,2 aufwies, wurde dieselbe gegen 500° etwa dreimal so gross gefunden. Spricht der erste Wert für die Annahme eines aus 2 Atomen bestehenden Moleküls (S_2) bei 1000°, so muss man nach dem Wert der Dampfdichte für 500° im Molekül 6 Atome vereinigt annehmen (S_6).

Kinetische Theorie der Gase.

Die Avogadrosche Regel hat auch durch die kinetische Gastheorie eine Bestätigung erfahren. Dieselbe bezweckt, das übereinstimmende, einfache Verhalten der Gase auf theoretischem Wege als notwendig abzuleiten. Wir denken uns eine Gasmasse, bestehend aus lauter kleinsten Teilchen, den Molekülen, die räumlich alle voneinander getrennt sind. Entsprechend dem Ausdehnungsbestreben der Gase müssen wir uns diese Molekeln in ständiger Bewegung denken, die überall dieselbe ist. Schliessen wir ein Gas in einen bestimmten Raum, in irgend ein Gefäss ein, so müssen fortwährend Gasmoleküle gegen die Wände desselben anstossen und zurückprallen. Der Druck, den ein Gas ausübt, beruht auf der Wirkung dieser Stösse. Es sei nun eine Gasmasse in einem Würfel von der Kante a eingeschlossen, das Volum desselben also $v = a^3$. Befinden sich in der Volumeinheit N Moleküle, so ist die Gesamtzahl derselben $N a^3$. Alle Moleküle bewegen sich mit derselben Geschwindigkeit, und zwar nach allen Richtungen. Dementsprechend be-

wegen sich $\frac{N}{3} a^3$ Molekeln in der Richtung der Kordinate a_1, $\frac{N}{3} a^3$ in derjenigen von a_2 und $\frac{N}{3} a^3$ in der von a_3. Die ersten treffen bei ihren Bewegungen auf die Fläche a_2 a_3, die zweiten auf a_1 a_3 und die dritten auf a_1 a_2. Sie prallen dann zurück, durchlaufen den Weg a_1 (resp. a_2 oder a_3), stossen auf die gegenüberliegende Fläche und treffen wieder auf dieselben Flächen auf, nachdem sie auf dem Rückwege den Weg a zum zweiten Male zurückgelegt haben. Jedes Molekül der ersten Gruppe stösst also wieder auf die Fläche a_2 a_3, nachdem es die Wege 2a, 4a, 6a u. s. w. zurückgelegt hat. Legt es den Weg 2a mit der Geschwindigkeit u in der Zeit t zurück, so stösst es in der Zeiteinheit $\frac{u}{2a}$ mal auf die Wand a_2 a_3 auf. Es ist ja $u \, . \, t = 2a$, $t = \frac{2a}{u}$, also $\frac{1}{t} = \frac{u}{2a}$. Die Wirkung einer in der Richtung a_1 sich bewegenden Molekel von der Masse m ist gleich 2mu; denn beim Aufstossen auf die Wand wird die Bewegungsgrösse mu abgegeben, beim elastischen Zurückprallen die gleiche, entgegengesetzte aufgenommen. Da jedes Teilchen in der Sekunde $\frac{u}{2a}$ mal aufstösst, ist die Gesamtwirkung eines jeden Teilchens in dieser Zeit $2mu \, . \, \frac{u}{2a}$ oder $\frac{mu^2}{a}$ und die Gesamtwirkung aller sich parallel der Richtung a_1 gegen die Fläche a_2 a_3 bewegenden Teilchen $\frac{N}{3} mu^2 a^2$. Diese Wirkung wird

auf die Fläche a_2 a_3 ausgeübt. Bezeichnen wir nun den Druck auf die Flächeneinheit mit p, so ist der auf die Fläche a_2 a_3 ausgeübte $p \cdot a^2$. Wir haben also

$$p \cdot a^2 = \frac{N}{3} m u^2 a^2 \quad \text{oder} \quad p = \frac{N}{3} m u^2.$$

In dem Würfel befinden sich $N a^3$ Molekeln, im Volumen 1 also N Molekeln. Die Masse eines einzigen ist m, die Masse aller in der Volumeinheit also m N. Das spezifische Gewicht der Gasmasse gleich $\frac{m N}{1}$. Setzen wir m N gleich ϱ, so wird

$$p = \frac{\varrho u^2}{3}.$$

Die kinetische Theorie der Gase lehrt uns, dass *der von einer beliebigen Gasmasse ausgeübte Druck proportional ist der Summe der lebendigen Kraft der gradlinig fortschreitenden Bewegung aller in der Volumeinheit enthaltenen Teilchen.*

Unter lebendiger Kraft verstehen wir bekanntlich das Produkt aus der Masse eines bewegten Körpers und dem halben Quadrate seiner Geschwindigkeit.

Mittlere Geschwindigkeiten der Gase.

Aus unserer Endgleichung $p = \frac{1}{3} \varrho u^2$ können wir die mittlere Geschwindigkeit u für verschiedene Gase berechnen. Für Wasserstoff beträgt dieselbe fast 2 km in der Sekunde. Der genaue Wert ist 184200 cm. Für alle anderen Gase, deren Konstitution bekannt ist, kann sie nun auf folgendem Wege berechnet werden. Da die Dampfdichten im gleichen Verhältnis

stehen wie die Molekulargewichte, gilt $\varrho : \varrho_1 = M : M_1$. ϱ und M seien Dampfdichte und Molekulargewicht des Wasserstoffs, ϱ_1 und M_1 die entsprechenden Grössen für ein anderes Gas. Hat man nun

$$u^2 = \frac{3\,p}{\varrho} \text{ und } u_1{}^2 = \frac{3\,p}{\varrho_1}, \text{ so verhält sich}$$

$$u^2 : u_1{}^2 = \varrho_1 : \varrho; \text{ es ist also } u_1 = u\sqrt{\frac{\varrho}{\varrho_1}}.$$

Ersetzen wir $\frac{\varrho}{\varrho_1}$ durch $\frac{M}{M_1}$, so wird

$$u_1 = u\sqrt{\frac{M}{M_1}} = 184\,200\sqrt{\frac{M}{M_1}}.$$

Zustandsgleichung der Gase.

Die oben abgeleitete Gleichung der kinetischen Gastheorie können wir noch genauer formulieren, wenn wir die geringe Anziehung zwischen den Molekülen und deren Volumen berücksichtigen. In dem Würfel vom Volum v befinden sich v . N Molekeln. Diese wollen wir jetzt gleich n setzen. Es ist dann $N = \frac{n}{v}$, und unsere Gleichung $p = \frac{1}{3}\,N\,m\,u^2$ nimmt, wenn wir diesen Wert für N einsetzen, die Form an: $p\,v = \frac{1}{3}\,n\,m\,u^2$. Unter p verstehen wir den Druck, den das Gas ausübt, resp. den gleich grossen äusseren Druck, der das Gas zusammenhält. Zu diesem äusseren Druck kommt aber noch die Anziehung der Molekeln untereinander hinzu. Setzen wir dieselbe, da sie umgekehrt proportional dem Volum wächst gleich $\frac{a}{v^2}$, so

müssen wir die linke Seite unserer Gleichung schreiben $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)v$. Es ist klar, dass mit abnehmendem Volum die gegenseitige Anziehung der Moleküle zunehmen muss, weil sie einander näher gerückt werden.

Ferner steht den Molekeln zur freien Bewegung nicht der ganze Raum v zur Verfügung, sondern nur ein um das von den Molekeln selbst erfüllte Volum kleinerer. Nennen wir den von den Molekeln eingenommenen Raum b, so haben die Molekeln zur freien Bewegung nur den Raum $(v - b)$ übrig. Berücksichtigen wir diesen Umstand, so lautet unsere Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{1}{3}\, n\, m\, u^2 \text{ oder}$$

$$\frac{1}{2} \,.\, 3 \,.\, \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{1}{2}\, n\, m\, u^2,$$

worin wir dann auf der rechten Seite in $n \,.\, \frac{1}{2}\, m\, u^2$ die Summe der lebendigen Kräfte der Molekeln stehen haben. Berücksichtigen wir ferner, dass u^2 der absoluten Temperatur proportional ist, so nimmt unsere Gleichung entsprechend der früher abgeleiteten

$$p v = R T$$

die Form

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R T$$

an.

Diese Zustandsgleichung der Gase ist von van der Waals abgeleitet worden, man nennt sie deshalb auch Gleichung von van der Waals.

Specifische Wärmen der Gase.

Führt man einem Körper Wärme zu, so wird dessen Energiegehalt erhöht. Die Wärmemenge, welche

nötig ist, um die Temperatur der Masseneinheit eines Körpers um 1° zu erhöhen, nennt man seine spezifische Wärme. Führen wir einer Gasmenge Wärme zu, so erhöht sich ihre Temperatur. Zugleich ändert sich infolge der Temperaturerhöhung das Produkt aus Druck und Volum des Gases. War es zuerst gleich $p\,v$, so ist es jetzt $p_0\,v_0\,(1 + \alpha\,t)$. Wir können hierbei nun einmal das Volumen konstant erhalten durch Erhöhung des Druckes, ebenso aber auch das Volum entsprechend der Temperaturerhöhung wachsen, den Druck aber konstant bleiben lassen. Führen wir dem Gase in beiden Fällen die gleichen Wärmemengen zu, gleiche Temperaturerhöhungen erhalten wir nicht. Man unterscheidet daher zwischen spezifischer Wärme eines Gases bei konstantem Druck c_p und der spezifischen Wärme desselben bei konstantem Volum c_v. Letztere experimentell zu bestimmen, ist nicht gut möglich. Man bedenke, dass das Gas, um auf konstantem Volumen erhalten zu werden, in ein Gefäss eingeschlossen sein müsste, das sich bei der Temperaturerhöhung nicht auch ausdehnt. Man bestimmt nur c_p, die spezifische Wärme bei konstantem Druck. Die erwärmten Gase leitet man durch ein Schlangenrohr, das sich allseitig von Wasser umspült in einem Kalorimeter befindet. Die Messung der Temperaturerhöhung der bekannten Wassermenge, die Kenntnis der Gasmasse und deren Anfangstemperatur gestatten die Berechnung von c_p. Kennt man c_p, so kann man c_v durch folgende Betrachtung finden.

Hält man das Volum der Gasmenge konstant, so wird alle zugeführte Wärmemenge dazu verbraucht,

die Temperatur des Gases um 1° zu erhöhen. Geschieht dies aber nicht, so dehnt sich das Gas gleichzeitig aus. Hierbei wird eine bestimmte äussere Arbeit gegen den Atmosphärendruck geleistet, die durch einen teilweisen Verbrauch der zugeführten Wärmemenge ermöglicht wird. Einer Gasmenge muss also eine dieser Arbeitsleistung äquivalente Wärmemenge mehr zugeführt werden, wenn sie unter konstantem Druck um 1° erwärmt werden soll, als wenn dieses bei konstantem Volum geschieht.

Molekularwärmen.

Gewöhnlich zieht man Gasmengen in Rechnung, welche dem Molekulargewicht in Grammen entsprechen. Dann sind die Volumina aller Gase gleich gross. Die Wärmekapacität dieser Mengen, die Molekularwärmen sind natürlich gleich Mc_p resp. Mc_v zu setzen, wo M ein Molekulargewicht in Grammen bedeutet. Jedes Gasvolum nimmt dann 22,35 Liter bei 0° und 76 cm Atmosphärendruck ein. Die bei einer Temperaturerhöhung um 1° dann gegen den Atmosphärendruck geleistete äussere Arbeit ist 1,98 cal. gleichwertig. Die Berechnung dieser der Arbeitsleistung äquivalenten Wärmemenge ist ausführlich in dem Kapitel Thermochemie durchgeführt.

Wir haben also $Mc_p - Mc_v = 1{,}98$ cal. und

$$c_p - c_v = \frac{1{,}98}{M}.$$

Bestimmung von c_p/c_v.

Die Wärmemenge, welche die Temperatur eines Gases bei konstantem Druck um 1° zu erhöhen vermag, wird die Temperatur derselben Gasmenge bei

konstantem Volum um $(1 + x)^0$ erhöhen. Da das Produkt aus der Temperaturerhöhung und der spezifischen Wärme in beiden Fällen konstant sein muss, da es ja in beiden Fällen, multipliziert mit der Gasmenge, gleich der zugeführten Wärmemenge ist, so können wir setzen

$$c_p \,.\, 1 = c_v \,.\, (1 + x) \text{ oder } \frac{c_p}{c_v} = 1 + x = \text{const.}$$

cp wird gewöhnlich experimentell bestimmt, ebenso das konstante Verhältnis $\frac{c_p}{c_v}$ und c_v dann berechnet.

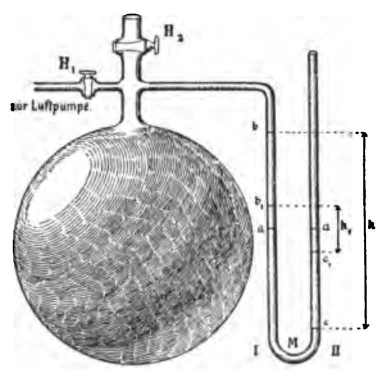


Fig. 3.

Von den Methoden zur Bestimmung von $\frac{c_p}{c_v}$ sei die von Clément und Desormes angegebene näher beschrieben. Die Bestimmung von $c_p : c_v$ für Luft z. B. wird darnach folgendermassen ausgeführt. Der Ballon ist mit Luft gefüllt; diese wird verdünnt. Zu dem Zweck verbindet man den Ballon mit einer Luftpumpe, öffnet den Hahn H_1, während H_2 geschlossen bleibt, und setzt die Luftpumpe in Thätigkeit. Durch das Quecksilber im Manometer M ist das Luftvolumen gegen die Aussenluft abgeschlossen. Im Anfang steht das Quecksilber in beiden Schenkeln gleich hoch, etwa bis zum Punkte a. Je

mehr die Luft verdünnt wird, um so mehr steigt das Quecksilber in I. Wir schliessen nun den Hahn H_1. Das Quecksilber steht jetzt in I bis b, in II bis c. Dann steht die Luft unter dem Druck p—h, wenn p der Barometerstand ist. Ihr Volumen sei V, die Temperatur der Umgebung T. Oeffnet man nun den Hahn H_2, so strömt von aussen Luft in den luftverdünnten Raum und komprimiert die darin befindliche Luft auf das Volum V_1. Hierbei wird Wärme entwickelt, die Temperatur der Luft steigt von T auf T + x. Der Druck wird auch innen gleich dem Atmosphärendruck b. Sobald dies eingetreten, wird der Hahn H_2 wieder geschlossen. Die eingeschlossene Luft kühlt sich nun wieder auf T ab, ihr Druck wird geringer, und das Quecksilber wird in dem Schenkel I wieder steigen, etwa bis b_1, während es in II bis c_1 steht. Der Druck ist jetzt $p-h_1$. Das Volum der Luft kann wieder gleich V_1 gesetzt werden. Mit Hilfe dieser Beobachtungen können wir für Luft berechnen:

$$K = c_p/c_v = \frac{h}{h-h_1}.$$

Eine vielleicht genauere Methode zur Ermittlung von K beruht auf der Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Gasen nach einer von Kundt angegebenen Methode.

In der folgenden Tabelle sind für einige bekannte Stoffe die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck (bezogen auf Wasser), die Werte für c_p/c_v und die Molekularwärmen bei konstantem Druck zusammengestellt.

Name und Konstitution	cp	cp/cv	M. cp
Luft	0,2375	1,405	—
Sauerstoff (O_2)	0,2175	1,406	6,96
Stickstoff (N_2)	0,2438	1,407	6,83
Wasserstoff (H_2)	3,4090	1,401	6,82
Chlor (Cl_2)	0,1212	1,33	8,58
Chlorwasserstoff (HCl) . .	0,1852	1,394	6,68
Kohlendioxyd (CO_2) . .	0,2167	1,292	9,55
Wasserdampf (H_2O) . .	0,4805	1,28	8,65
Ammoniak (NH_3) . . .	0,5084	1,304	8,64
Alkohol (C_2H_6O) . . .	0,4534	1,11	20,85
Aether ($C_4H_{10}O$) . . .	0,4797	1,029	35,50
Chloroform ($CHCl_3$) . .	0,1567	1,199	18,71

Mit Hilfe der Werte für c_p/c_v ist es leicht, die spezifische Wärme bei konstantem Volum c_v zu berechnen. Man hat nur den Wert für c_p durch denjenigen für c_p/c_v zu dividieren. Für Sauerstoff ist also $c_v = 0{,}2375 \cdot \frac{1}{1{,}405} = 0{,}169$. Desgleichen kann man aus den Molekularwärmen bei konstantem Druck die Molekularwärmen bei konstantem Volum berechnen. Man hat nur von jeder Zahl 2,0 cal. zu subtrahieren, erhält also M. c_v für Sauerstoff zu 4,96, für Stickstoff gleich 4,83 u. s. w.

Flüssigkeiten.

Oberflächenspannung. Innere Reibung.

Vergrössert man den Druck, unter dem ein Gas

*) Die Werte für cp/cv sind Mittelwerte der von verschiedenen [Beo]bachtern experimentell erhaltenen Zahlen.

steht, so wird sein Volumen kleiner. Haben wir etwa Kohlensäure in ein Gefäss eingeschlossen, in dem wir sie einem Druck von etwa 80 Atmosphären aussetzen können, so beobachtet man, dass an Stelle der gasförmigen, unsichtbaren Kohlensäure bei dem entsprechend hohen Drucke sich eine Flüssigkeit in dem Gefäss befindet. Die gasförmige Kohlensäure ist in flüssige umgewandelt worden.

Sind die Teilchen eines Stoffes im flüssigen Zustande auch noch ziemlich leicht gegen einander verschiebbar, so ist doch der innere Widerstand gegen jede Voluminderung bei weitem bedeutender. Den flüssigen Zustand zeichnet das Bestreben aus, sich selbst überlassen, stets Kugelgestalt anzunehmen. Wassertropfen und Quecksilbertröpfchen jeder Grösse sind bekannte Erscheinungen. Die Kugelgestalt der Flüssigkeitströpfchen ist eine Folge der Oberflächenspannung. Da eine Molekel in der Oberfläche nur auf der Flüssigkeitsseite von anderen Molekeln umgeben ist, die sie anziehen, so wird sie stärker nach innen gezogen. Infolge dieser Spannung sucht jede Flüssigkeit die Form anzunehmen, bei der die Oberfläche am kleinsten ist.

Die Messung der Oberflächenspannung ist auf mehrfache Weise direkt möglich. Man bestimmt dazu entweder das Gewicht der grössten Tropfen, die von einem gegebenen Umfang getragen werden, oder man bedient sich starrer, glatter Wände, die man mit der betreffenden Flüssigkeit in Berührung bringt. Bei diesen Vorgängen wirken auch Adhäsions- und Kohäsionskräfte in erheblichem Masse

mit. Die Oberflächenspannung ist abhängig von der Natur der Flüssigkeiten. Die wenig zahlreichen Untersuchungen über den Zusammenhang der Oberflächenspannung mit der chemischen Konstitution haben aber allgemeinere, wichtigere Resultate bisher nicht ergeben. Zahlreichere Untersuchungen liegen zwar über die innere Reibung der Flüssigkeiten vor, allgemein gültige Gesetzmässigkeiten aber haben sich auch hier bisher nicht aufstellen lassen. Man versteht unter innerer Reibung die Wirkung der Molekularanziehung, welche die Moleküle einer Flüssigkeitsschicht auf die Moleküle anderer Schichten derselben Flüssigkeit ausüben.

Kritische Daten.

Die Verflüssigung eines Gases ist aber durch Vergrössern des Druckes allein nicht zu bewerkstelligen. Bringen wir die Temperatur unseres Gefässes mit Kohlensäure auf 40°, so tritt auch bei weiterer Steigerung des Druckes eine Verflüssigung derselben nicht ein. Es giebt nämlich für jeden Dampf eine Temperatur, oberhalb der er durch keinen, auch noch so grossen Druck in den flüssigen Zustand übergeführt werden kann. Diese Temperatur nennt man seine kritische Temperatur, die Dampfspannung der Flüssigkeit bei dieser Temperatur den kritischen Druck und ihr spezifisches Volum das kritische Volumen. Bevor Andrews diese wichtigen Beziehungen klargelegt hatte, hatte man die Gase wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff u. s. w. als permanente Gase angesehen, d. h. als solche, die auf keine

Weise zu Flüssigkeiten verdichtet werden könnten. Nachher aber gelang es Pictet, Cailletet, Wroblewski und anderen, die meisten der bisherigen, sogenannten permanenten Gase zu verflüssigen. Neuerdings ist es nun auch Linde in München gelungen, flüssige Luft darzustellen.

Die wichtigste Aufgabe, um diese Gase verflüssigen zu können ist die, genügend tiefe Temperaturen zu erhalten; denn die kritischen Temperaturen derselben liegen weit unter Null. Um niedrige Temperaturen zu erzielen, ging man davon aus, dass man zunächst solche Gase komprimierte und kondensierte, deren kritische Temperatur mit gewöhnlichen Mitteln erreichbar war. Dadurch, dass man diese dann unter niedrigem Druck verdampfen liess, gewann man diejenigen Temperaturen, bei welchen ein flüchtigeres Gas demselben Prozess unterworfen werden konnte. Bei der plötzlichen Verdampfung der Flüssigkeiten wird ja schnell viel Wärme verbraucht, die der Umgebung entzogen wird. Und so gelangte man stufenweise zu der gewünschten Temperatur herab. Zuletzt komprimierte man das zu verflüssigende Gas stark und liess es plötzlich ausströmen. Hierbei bildeten sich infolge der starken Abkühlung Flüssigkeitsstrahlen. Da bei einmaligem Ausströmen für verschiedene Gase ausreichende Temperaturerniedrigungen nicht erzielt werden konnten, vereinigte man die Wirkungen beliebig vieler Ausströmungen in der Weise, dass jede vorhergehende zur Vorkühlung des Gases vor der nachfolgenden diente.

Kritische Daten für einige Gase.

Name und Konstitution	Krit. Temp.	Krit. Druck	Siedepunkt	Schmelzpunkt
Alkohol (C_2H_6O)	235,5	67,07	78,4	—
Aether ($C_4H_{10}O$)	194,4	35,61	34,9	— 117,4
Ammoniak (NH_3)	130,—	115,—	— 38,5	— 75,—
Stickoxydul (N_2O)	36,—	74,—	— 92	— 99,8
Aethan (C_2H_6) .	35,6	45,2	—	—
Kohlendioxyd (CO_2)	30,92	77,—	— 80	— 57,—
Stickoxyd (NO) .	— 93,50	71,2	— 153,6	— 167
Methan (CH_4) .	— 95,5	50,—	— 164,—	— 185,8
Sauerstoff (O_2) .	— 118,8	50,8	— 183,7	—
Luft	— 140,5	39,3	— 192	—
Stickstoff (N_2) .	— 146,2	34,—	— 194,4	— 214
Wasserstoff (H_2)	— 220,—	20,—	— 243	—

Von der bei plötzlicher Verdampfung eines verflüssigten Gases verbrauchten Wärmemenge dient ein Teil zur Arbeitsleistung des Gases gegen den Atmosphärendruck, der andere Teil wird bei der Verdampfung von dem Gas aufgenommen. Der Energiegehalt einer Grammmolekel im Gaszustand ist viel beträchtlicher als der einer solchen in flüssigem Zustande.

Molekulare Verdampfungswärme.

Die Wärmemenge, welche eine Grammmolekel beim Verdampfen aufnimmt, heisst molekulare Verdampfungswärme. Sie ist gleich der Verdampfungs-
rme, d. i. der bei Verdampfung von 1 g Substanz
nommenen Wärmemenge, multipliziert mit dem

Molekulargewicht. Die Verdampfung findet statt, bis der Druck des entstandenen Gases dem Dampfdruck gleich geworden ist, wenn wir eine Flüssigkeit in ein Vakuum bringen. Ueberhaupt lastet auf der Oberfläche einer Flüssigkeit stets ein Druck, der von dem Druck des über der Oberfläche befindlichen Gases und dem des aus der Flüssigkeit aufsteigenden Dampfes abhängt. Der Dampfdruck der Flüssigkeit ändert sich mit der Temperatur, er wächst bei Temperaturzunahme. Erhöht man dieselbe soweit, dass der Dampfdruck der Flüssigkeit den auf ihr lastenden Druck übersteigt, so beginnt die Flüssigkeit zu sieden.

Siedepunkt. Siedepunkts- und Schmelzpunktsregelmässigkeiten.

Als Siedetemperatur einer Flüssigkeit bezeichnet man die Temperatur, bei welcher der Sättigungsdruck ihres Dampfes den herrschenden Luftdruck eben übersteigt. Wächst der Druck, so liegt der entsprechende Siedepunkt höher, im allgemeinen versteht man daher unter Siedepunkt die Siedetemperatur bei einem äusseren Druck von 760 mm Quecksilberhöhe. Beobachtet man den Siedepunkt bei abweichenden Drucken, so ist derselbe auf den Normaldruck (760 mm) zu reduzieren. Allgemein gültige Siedepunktsformeln konnten bisher nicht aufgestellt werden. Nur in engeren Grenzen sind einzelne Gesetzmässigkeiten festgestellt, wie die, dass *gleichen Unterschieden der chemischen Zusammensetzung organischer Verbindungen gleiche Unterschiede der Siedepunkte entsprechen.*

So entsprechen Substitutionen von Cl, Br oder J u. s. w. für Reihen organischer Verbindungen bestimmte

Siedepunktsänderungen. Doch handelt es sich in allen diesen Fällen nur um Regeln, die mit einer Genauigkeit von einigen Graden zutreffen. Aehnliche, annähernd gültige Regelmässigkeiten hat man für Schmelzpunktsänderungen wie für die Molekularvolumina gefunden.

Molekularvolumina. Atomvolumina.

Als Molekularvolum bezeichnet man den Quotienten aus Molekulargewicht und spezifischem Gewicht, oder das Produkt aus Molekulargewicht und spezifischem Volum. Das spezifische Volum, d. i. das Volum der Gewichtseinheit, ist nämlich gleich dem reciproken Werte des spezifischen Gewichts $\frac{v}{g}$, wenn wir mit v das Volum und mit g das Gewicht einer Flüssigkeit bezeichnen, deren spezifisches Gewicht s sei. $\frac{M v}{g}$ resp. $\frac{M}{s}$ ist dann der Ausdruck für das Molekularvolum. Für die Chemie kommen nur diese in Betracht, da es sich hier ja stets um Mengen handelt, die im Verhältnis ihrer Molekulargewichte zu einander stehen. Wie bei den Siedepunkten so fand auch hier H. Kopp die Regelmässigkeit vorherrschend, dass *gleichen Unterschieden in der Zusammensetzung der Verbindungen gleiche Unterschiede im Molekurvolumen entsprechen.* Er zeigte, dass man für viele Kohlenstoffverbindungen die Molekularvolume angenähert berechnen kann, wenn deren Konstitution bekannt ist. Für die Atome setzte er folgende Atomvolumina ein: für Wasserstoff 5,5, für Kohlenstoff 11,0 und für Sauerstoff 12,2 bez. 7,8. 12,2

ist das Atomvolum von Carbonyl-Sauerstoff d. i. eines mit seinen beiden Valenzen an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoffatoms; 7,8 entspricht dem Molekularvolum eines Sauerstoffatoms, das mit seinen Valenzen an zwei Kohlenstoff-Atome oder an solche anderer Elemente gebunden ist.

Von weiteren Atomvolumen seien gegeben: Chlor (22,8), Brom (27,8), Jod (37,5), Schwefel (22,6), Phosphor (25,4) und Arsen (26,4). Um z. B. das Atomvolum der Ameisensäure (CH_2O_2) zu berechnen, haben wir nur zu berücksichtigen, dass das eine Sauerstoffatom an das eine Kohlenstoffatom gebunden ist, und können für das Molekularvolum dieser Verbindung die Gleichung aufstellen:

$$\mu v = 11{,}0\,m + 5{,}5\,n + O p + O' q.$$

O bedeute den Carbonyl-Sauerstoff. Da $m = 1$, $n = 2$, $p = 1$ und $q = 1$ ist, erhalten wir

$$\mu = 11{,}0 + 5{,}5 \cdot 2 + 12{,}2 + 7{,}8 = 42.$$

Beobachtet wurde dasselbe zu 41,5. Die Uebereinstimmung ist in diesem Fall eine gute. In gleicher Weise kann man für viele organische Verbindungen die Molekularvolumina berechnen.

Fester Aggregatzustand.

Durch Temperaturerniedrigung können wir eine Flüssigkeit in den festen Zustand überführen. Die festen oder starren Körper zeigen die für sie charakteristische Eigenschaft, dass sie der Formänderung grossen Widerstand entgegensetzen. Mit den Flüssigkeiten haben sie grossen Widerstand gegen Volumänderungen, der jene von den Gasen unterscheidet, gemein.

Schmelzpunkt.

Die Temperatur, bei der eine Flüssigkeit, wenn sie abgekühlt wird, erstarrt, heisst ihr Erstarrungs- oder Gefrierpunkt oder auch ihr Schmelzpunkt, da der betreffende Körper bei derselben Temperatur aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeführt werden kann. Aendert man den Druck, so ändert sich der Schmelzpunkt, doch sind die Aenderungen sehr gering. Sie stehen in keinem Verhältnis zu den Siedepunktsänderungen, wie wir sie bei Druckänderungen beobachten. Geht ein Körper unter Volumzunahme aus dem festen in den flüssigen Zustand über, so steigt der Schmelzpunkt desselben bei Steigerung des äusseren Druckes, verflüssigt sich dagegen ein Körper unter Volumverminderung, so sinkt der Schmelzpunkt bei Druckerhöhung. Derjenige des Wassers liegt um etwa 0,008 Grad tiefer bei einer Drucksteigerung um 1 Atmosphäre.

Sublimation. Sublimationswärme.

Die Verdampfung eines festen Stoffes bezeichnet man als Sublimation. Erhitzt man einen Körper, dessen Sublimationsdruck den Atmosphärendruck überschreitet, so sublimiert derselbe ohne zu schmelzen, er geht direkt in den Gaszustand über. Von Sublimationsdruck redet man in Analogie zum Dampfdruck der Flüssigkeiten, ebenso von einer Sublimationswärme wie bei den Flüssigkeiten von einer Verdampfungswärme.

Ueberkaltung.

Kühlt man eine Flüssigkeit vorsichtig und langsam ab, so kann man beobachten, dass die Temperatur

auf den Schmelzpunkt herabgeht, ja dass sie unter denselben sinkt, ohne dass Erstarrung eintritt. Diese Erscheinung bezeichnet man als Ueberkaltung einer Flüssigkeit. Bringt man aber einen Krystall aus diesem Stoffe in die Flüssigkeit, so erstarrt dieselbe fast augenblicklich. Analoge Erscheinungen finden, wie hier nachträglich bemerkt werden soll, auch bei den Dämpfen statt. Deren Temperatur lässt sich ebenfalls unter den Siedepunkt abkühlen, ohne dass Verflüssigung eintritt.

Amorpher und krystallisirter Zustand. Geometrische Krystallographie.

Die festen Körper treten zum Teil in gestaltlosem, amorphen Zustande, gewöhnlich aber in Krystallen d. i. in gesetzmässigen, polyëdrischen Formen auf. Das Verhalten der amorphen festen Körper, wie Pech, Bernstein, Glas zeigt grosse Aehnlichkeit mit demjenigen der Flüssigkeiten mit grosser innerer Reibung. Man kann sie daher als Flüssigkeiten betrachten. Die krystallisierten festen Körper zeigen eine ganz besondere Eigenschaft, nämlich die gesetzmässige Anordnung der kleinsten Teilchen in regelmässigen äusseren Begrenzungen. In den amorphen Körpern haben die physikalischen Eigenschaften nach allen Richtungen gleiche Werte; in Krystallen sind dieselben nach den verschiedenen Richtungen im allgemeinen verschieden, nur für parallele Richtungen sind sie gleich. Sind unter den Richtungen, die man von einem Punkte eines Krystalls ziehen kann, gleichwertige, so redet man von Symmetrieeigenschaften des Krystalls. Es

ist hier nötig, die Grundlagen der geometrischen Krystallographie*) kurz zu erwähnen. Das Grundgesetz derselben, von Steno entdeckt, besagt, dass

die Winkel, unter denen zwei bestimmte Krystallflächen zusammenstossen, stets dieselben bleiben.

Von Hauy wurde dann gefunden, dass die von einer bestimmten Flächenart gebildeten Kanten oder Axenabschnitte in einem rationalen Verhältnis zu den relativen Längen dieser Kanten stehen. Weiss verbesserte die Methode Hauys, er führte die Zonenlehre und damit die Krystallographie in ihrer gegenwärtigen Gestalt ein.

Die Krystallsysteme.

Um die Betrachtung und Bestimmung der Krystallformen zu erleichtern, denkt man sich Axen hineingelegt. Dies sind Linien, die man sich durch den Mittelpunkt einer Krystallform gezogen denkt, und um welche die Krystallelemente symmetrisch verteilt sind. Die meisten Krystallformen lassen sich auf ein System von drei Axen zurückführen, für eine Gruppe jedoch muss man vier Axen annehmen. Als Unterscheidungsmerkmale dienen bei den Axen die relativen Längen derselben, sowie die Winkel, welche sie miteinander bilden.

Solche Formen, die auf das nämliche Axengerüst zurückzuführen sind, bilden eine Gruppe.

Eine Axe des Axensystems muss senkrecht stehen (die Vertikalaxe), eine andere läuft auf den Beobachter zu, die dritte dem Körper desselben parallel. Vertikal

*) Vgl. Sammlung Göschen, Nr. 29, Mineralogie.

gestellt wird diejenige Axe, welche sich von den anderen, den Nebenaxen, unterscheidet. Sie wird auch Hauptaxe genannt. Sind alle drei Axen ungleich, so unterscheidet man: Verticalaxe (c), Längsaxe (a) und Queraxe (b) [siehe Fig. 4]. Die Längsaxe läuft auf den Beobachter zu, die Queraxe seinem Körper parallel.

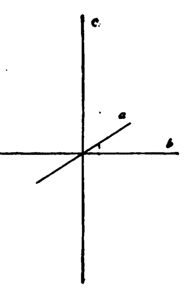


Fig. 4.

Man gruppiert nun sämtliche Krystallformen unter folgende sechs Krystallsysteme:

I. Reguläres System. 3 gleich grosse, aufeinander senkrecht stehende Axen.

II. Hexagonales System, das einzige System von 4 Axen. 3 gleiche Nebenaxen, die sich in einer Ebene unter 60° schneiden, die vierte, die Hauptaxe, ist länger oder kürzer als jene und steht auf jeder der Nebenaxen senkrecht.

III. Quadratisches System. 3 zu einander senkrechte Axen, 2 gleiche Nebenaxen, dazu eine dritte, von jenen verschiedene Hauptaxe.

IV. Rhombisches System. 3 ungleiche, aufeinander senkrechte Axen.

V. Monoklines System. 3 ungleiche Axen, von denen 2 schiefwinklig zu einander, die dritte senkrecht zu diesen steht.

VI. Triklines System. 3 ungleiche, zu einander schiefwinklig stehende Axen.

Die Abgrenzung der Krystallsysteme voneinander geschieht nach dem Vorhandensein der Zahl von Ebenen, durch welche sie in gleiche und parallele, einander entgegengesetzte Hälften geteilt werden können. Die eine Hälfte des Krystalls ist dann das Spiegelbild der anderen.

An solchen Symmetrieebenen weisen die einzelnen Systeme auf: das erste 9, das zweite 7, das dritte 5, das vierte 3, das fünfte 1, das sechste 0.

Zwillingskrystalle.

Von Krystallbildungen besonderer Art sind noch die Zwillingskrystalle zu erwähnen. Es sind dies Doppelindividuen zweier gesetzmässig in nicht paralleler Stellung miteinander verwachsener Einzelkrystalle oder von Teilen solcher. Sie sind leicht zu erkennen an einspringenden Winkeln oder an Nähten, welche die Zusammensetzungsflächen anzeigen.

Isomorphismus. Isomorphe Mischungen.

Nahm man früher an, dass die verschiedenen Stoffe verschiedene Krystallformen, jeder einzelne Stoff aber nur eine besitze, so sah man doch bald den Irrtum dieser Annahmen ein. Mitscherlich zeigte 1819, dass verschiedenen, chemisch analog zusammengesetzten Körpern gleiche Krystallform zukomme. Diese Eigenschaft bezeichnet man als Isomorphismus (ἴσος gleich, — ἡ μορφή die Gestalt). Sie findet sich besonders bei zusammengesetzten Körpern, wurde aber auch an einfachen (z. B. Gold, Silber) beobachtet. Solche isomorphen Körper besitzen die weitere Eigentümlichkeit, sich in

verschiedenen, jeder Beziehung zu den Atomgewichten entbehrenden Verhältnissen in isomorphen Mischungen zu vereinigen, also Mischkrystalle zu bilden in ganz beliebigen Verhältnissen. Die Summe der isomorphen Elemente entspricht jedoch immer genau der Menge, welche die Formel der einfachen Verbindung verlangt.

Solche Elemente, die sich isomorph vertreten können, sind z. B. Cl, Br, J, F einerseits, K, Na, Cs, Rb und Li andrerseits.

Polymorphismus.

Als Polymorphie bezeichnet man die Fähigkeit verschiedener Stoffe, nicht nur in einer, sondern in verschiedenen Krystallformen auftreten zu können. Die Polymorphie ist eine ziemlich verbreitete Erscheinung. Eines der bekanntesten Beispiele ist der Schwefel, der sowohl in rhombischen Formen krystallisiert, als auch monosymmetrisch. Der natürliche Schwefel ist rhombisch, der aus Schmelzfluss erstarrte monoklin.

Molekularvolume fester Körper.

Obwohl die Ausführung der spezifischen Gewichtsbestimmung eines festen Stoffes an sich keine schwierige Aufgabe ist, so haften doch den Dichtemessungen aus anderen Gründen Ungenauigkeiten an. Infolge davon zeigen die für dieselben Körper gefundenen Werte oft recht beträchtliche Abweichungen. Die Erkenntnis wahrscheinlich in Bezug auf die Molekularvolumina fester Körper vorhandener Gesetzmässigkeiten ist daher noch nicht weit vorgeschritten, nur innerhalb engerer Gruppen haben sich Regelmässigkeiten feststellen lassen.

Specifische Wärme fester Körper. Atomwärme. Molekularwärme.

Zur Zeit der Entdeckung des Isomorphismus wurde von Dulong und Petit eine weitere zwischen einer physikalischen Eigenschaft der Elemente und ihrem chemischen Verbindungsgewicht bestehende Gesetzmässigkeit beobachtet. Sie lautet:

Die Atomwärme aller Elemente in festem Zustande ist gleich gross.

Als Atomwärme bezeichnet man das Produkt aus dem Atomgewicht des Elements und seiner spezifischen Wärme. Die Wärmemenge, die ein Atomgewicht eines festen Elementes in Grammen um 1° erwärmt, ist also für alle Elemente nahezu dieselbe; sie beträgt im Mittel etwa 6,4 cal.

Tabelle der spezifischen Wärmen und der Atomwärmen der wichtigsten Elemente:

Element	sp.W.	At.W.	Element	sp.W.	At.W.
Natrium . .	0,293	6,7	Kadmium . .	0,054	6,0
Magnesium .	0,250	6,1	Zinn . . .	0,055	6,5
Kalium . .	0,166	6,5	Antimon . .	0,051	6,1
Calcium . .	0,170	6,8	Tellur . . .	0,048	6,0
Eisen . . .	0,114	6,4	Jod	0,054	6,8
Nickel . . .	0,108	6,4	Iridium . .	0,032	6,3
Kupfer . . .	0,095	6,0	Platin . . .	0,032	6,3
Zink . . .	0,094	6,1	Gold . . .	0,032	6,4
Arsen . . .	0,081	6,1	Quecksilber .	0,032	6,4
Selen . . .	0,076	6,0	Blei	0,031	6,4
Brom . . .	0,084	6,7	Wismuth . .	0,030	6,3
Silber . . .	0,057	6,1	Uran . . .	0,028	6,6

Die Atomgewichte stehen, wie wir sehen, im umgekehrten Verhältnis zu einander wie ihre spezifischen Wärmen. Da die Bestimmung der spezifischen Wärme eines festen Körpers eine einfach auszuführende Beobachtung erfordert, haben wir hier ein einfaches Mittel zu Atomgewichtsbestimmungen. Dies hat sich besonders bei einigen später entdeckten Elementen sehr nützlich erwiesen, wo es galt, zu entscheiden, ob die auf anderem Wege für das Atomgewicht des Elementes gefundene Grösse wirklich dieses oder ein Vielfaches desselben darstelle.

Abweichende Atomwärmen.

Berechnung von Atomwärmen und Molekularwärmen.

Die Werte der Atomwärmen einiger Elemente zeigten bedeutende Abweichungen. Es sind dies: Schwefel, Phosphor, Fluor, Sauerstoff, Beryllium, Bor, Wasserstoff und Kohlenstoff. Nun hat aber Weber gefunden, dass die spezifischen Wärmen des Kohlenstoffs, Bors und Siliciums sich anfangs mit der Temperatur stark änderten, bis sie bei höherer Temperatur konstant wurden. Legt man die bei diesen hohen Temperaturen gefundenen spezifischen Wärmen zu Grunde, so erhält man folgende Atomwärmen für: Bor 5,5, Beryllium 5,64, Kohlenstoff 5,51 und Silicium 5,74, die ja eine annähernde Uebereinstimmung mit dem üblichen Mittelwerte zeigen.

Dies sind durchweg Elemente mit kleinem Atomgewichte. Für solche empfiehlt es sich daher nicht, aus der spezifischen Wärme allein Schlüsse über die Grösse des Atomgewichts zu ziehen. Ueberhaupt enthält die Dulong-Petit'sche Regel nur eine in grossem Um-

fang gültige, empirisch gefundene Gesetzmässigkeit, deren theoretische Begründung noch aussteht.

Von Bedeutung ist, dass sie ihre Gültigkeit auch behält in Bezug auf in festem Zustande befindliche Verbindungen, welche die Elemente eingehen können, und zwar ist die spezifische Wärme fester Verbindungen eine rein additive Eigenschaft, das heisst

die Molekularwärme einer festen Verbindung ist gleich der Summe der Atomwärmen der in ihr enthaltenen einzelnen Atome.

So ist z. B. die Atomwärme

für Kalium = 39,136 × 0,166 = 6,5,
„ Jod = 126,864 × 0,054 = 6,8,

die Molekularwärme für Jodkalium also = 13,3;

die Atomwärme

von Quecksilber = 200,4 × 0,032 = 6,4,
diejenige für 2 Atome Jod = 2 × 126,864 × 0,054 = 13,6,

die Molekularwärme für Quecksilberjodid also = 20,0.

Die spezifische Wärme des Jodkaliums ist nun von Regnault zu 0,819, die des Quecksilberjodids zu 0,0420 experimentell bestimmt. Das Molekulargewicht des Jodkaliums ist 166,— (= 39,136 + 126,864), das des Quecksilberjodids 454,128 (= 200,4 + 2 × 126,864). Die Beobachtung liefert uns also als Molekularwärmen 166,— × 0,819 bezüglich 454,128 × 0,042, also die Werte 13,6 bezüglich 19,1. Diese stimmen angenähert mit den vorher berechneten überein.

Man kann daher auf Grund dieser Gesetzmässigkeit direkt nicht bestimmbare Atomwärmen von Ele-

menten berechnen. Messen wir z. B. die spezif. Wärme des Chlorkaliums; dieselbe ist 0,173 nach Regnault.

Wir haben also

Molekularwärme des Chlorkaliums . . . . . . $= 0{,}173 \times 74{,}59 = 12{,}9$,
Atomwärme des Kaliums $=$ 6,5,
also Atomwärme des Chlors $=$ 6,4.

Auf gleiche Weise kann man die Atomwärmen anderer Elemente berechnen. Sie sind im Durchschnitt gleich 6,4; abweichende Werte fand man für folgende Atomwärmen: Kohlenstoff 1,8, Wasserstoff 2,3, Bor 2,7, Beryllium 3,7, Silicium 3,8, Sauerstoff 4,0, Phosphor 5,4 und Schwefel ebenfalls gleich 5,4. Mit Hilfe dieser Werte können wir z. B. die Molekularwärme für ($Na_2\ CO_3$) Natriumkarbonat zu

$$2 \times 6{,}7 + 1{,}8 + 3 \times 4 = 27{,}2 \text{ berechnen.}$$

Aus Bestimmungen Kopps und Regnaults ergiebt sich die spezif. Wärme desselben gleich 0,259, also als

Molekularwärme $(0{,}259 \times 106{,}12 =)$ 27,5.

Berechnet man aus dem theoretisch erhaltenen Werte 27,2 die spezif. Wärme des Natriumkarbonats, so erhält man 0,256, einen mit dem beobachteten gut übereinstimmenden Wert. Die spezif. Wärme des Chlors aus dem für die Atomwärme erhaltenen (6,4) berechnet ist 0,18. Man kann daher annehmen, dass dem Chlor im festen Zustande die spezif. Wärme 0,18 zukommt.

Lösungen.

Mischt man einheitliche Substanzen, also Gase mit Gasen oder Gase mit Flüssigkeiten oder feste Körper

mit Flüssigkeiten, sofern es sich um physikalisch wie chemisch homogene Gemische handelt, nicht aber um rein mechanische Gemische, was für gesetzmässige Aenderungen werden eintreten?

Gase in Gasen.

Die einfachsten Verhältnisse treten wieder bei den Gasen auf. Die Fähigkeit derselben, sich miteinander zu vermischen, ist unbegrenzt, sie mischen sich in allen Verhältnissen.

Wenn wir ein Gasgemisch aus n verschiedenen Gasen haben, denen die Drucke $p_1, p_2, p_3, \ldots\ldots p_n$ zugehören, so gilt für dasselbe die Gleichung

$P = p_1 + p_2 + \ldots\ldots p_n$, die besagt, dass *der Druck eines Gasgemenges gleich der Summe der Drucke der einzelnen Gase ist.*

Die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Gase, wie die spezifische Wärme, das Lichtbrechungsvermögen u. s. w. erleiden hierbei keine Veränderungen. Kennt man daher diese Werte für die einzelnen Bestandteile des Gasgemisches, so kann man sie für die Mischung berechnen.

Diffusion in Gasen.

Jedes Gas, das mit einem anderen in Berührung kommt, vermischt sich mit demselben, es diffundiert, wie man sagt, in das andere hinein. Die Ursache dieser Diffusion liegt darin, dass Teilchen des einen Gases bei der ihnen eigenen grossen Geschwindigkeit in das andere Gas hineingeraten, wodurch ein allmählicher ständiger Vermischungsprozess entsteht.

Ist erst Gleichförmigkeit der Mischung erzielt, so kann derselbe den Zustand der Mischung nicht mehr ändern. Am schnellsten geschieht diese innige Vermischung bei Gasen mit kleinem Molekulargewicht und von grosser Geschwindigkeit. Diese unbegrenzte Mischbarkeit findet sich nur bei den Gasen.

Gase in Flüssigkeiten.
Absorption. Henry's Absorptionsgesetz.

Ebenso wie ein Gas in ein anderes hineindringt, dringt es auch in eine Flüssigkeit ein; man sagt, das Gas wird von der Flüssigkeit absorbiert. Das von der Volumeinheit der Flüssigkeit absorbierte Gasvolumen bezeichnet man als Absorptions-Koëfficient. Die Absorptionsfähigkeit der verschiedenen Flüssigkeiten ist für die verschiedenen Gase verschieden. Doch gilt allgemein für die Gasabsorption das Henry'sche Gesetz, nach dem sich die

Gase ihrem Drucke proportional in jedem beliebigen Lösungsmittel lösen.

Dieselbe Flüssigkeitsmenge nimmt, heisst dies, bei doppeltem, dreifachem, vierfachem Drucke die doppelte, dreifache resp. vierfache Gasmenge auf.

Der Absorptionskoëfficient ändert sich mit der Temperatur; in den meisten Fällen nimmt er mit steigender Temperatur ab. Von den Bestandteilen der Luft wird Sauerstoff stärker von Wasser absorbiert als Stickstoff. Für Stickstoff ist der Absorptionskoëfficient bei Zimmertemperatur etwa 0,02, für Sauerstoff dagegen etwa doppelt so gross. Die Fische atmen also, wenn man so sagen darf, ein viel Sauerstoffreicheres Gemisch ein als die Landtiere.

Flüssigkeitsgemische. Diffusion in Flüssigkeiten.

Von Flüssigkeiten giebt es nur wenige, die sich in jedem beliebigen Verhältnis miteinander mischen lassen. Am bekanntesten ist diese Eigenschaft vom Wasser und Alkohol. Doch sind die Eigenschaften der Mischung nicht die, welche sich aus denen der beiden Bestandteile berechnen lassen. Es ist ein bekannter Vorlesungsversuch zu zeigen, dass beim Vermischen von Alkohol und Wasser das Volum der Mischung kleiner ist als die Summe der Volume der beiden Bestandteile vor der Mischung. Die Mischung ist eine Wirkung der Molekularkräfte, die ungleichartigen Molekeln üben eine Anziehung auf einander aus. So würden wir auch, wenn wir über Wasser Alkohol schichteten, trotzdem er spezifisch leichter ist wie Wasser, doch nach Verlauf einer grösseren Zeit ein gleichartiges Gemisch von Alkohol und Wasser vorfinden. Schichten wir entsprechend über eine Lösung vorsichtig eine Quantität des Lösungsmittels, so mischen sich Lösung und Lösungsmittel ebenso miteinander. Die benachbarte Schicht des Lösungsmittels entzieht der Lösung zuerst Teile des gelösten Stoffes. Gleichgewicht tritt erst ein, wenn die Mischung überall gleich konzentriert geworden ist. Als Konzentration bezeichnet man das Verhältnis des gelösten Stoffes zum Lösungsmittel. Es geht also aus der konzentrierteren Lösung etwas von dem gelösten Stoff in das Lösungsmittel, man sagt, der gelöste Stoff diffundiert in das Lösungsmittel, und bezeichnet den Vorgang als Diffusion.

Gesättigte, ungesättigte, verdünnte Lösungen.

In der Hauptsache handelt es sich nun bei Lösungen um Gemische von festen und flüssigen Stoffen. Hierbei ist die Lösung als Vorgang betrachtet, durch den ein fester Körper in den flüssigen Zustand übergeführt wird, indem er mit einem anderen flüssigen Körper ein physikalisches Gemisch bildet. Dieser Fall tritt ein, wenn wir Zucker oder Salz in Wasser bringen.

Eine bestimmte Menge eines Lösungsmittels vermag bei einer bestimmten Temperatur eine ganz bestimmte Menge eines festen Körpers zu lösen. Eine Lösung, die das überhaupt mögliche Maximum gelöst enthält, bezeichnet man als gesättigt, enthält sie weniger gelöst, heisst sie ungesättigt. Unendlich verdünnte oder auch nur verdünnte Lösungen nennt man die, in denen das Lösungsmittel in grossem Ueberschuss zum gelösten Stoff steht. Mit der Temperatur nimmt die Löslichkeit eines festen Körpers gewöhnlich zu.

Osmotischer Druck.

Lösen wir nun Zucker in Wasser, und bringen wir über die Lösung vorsichtig reines Wasser, so dif-

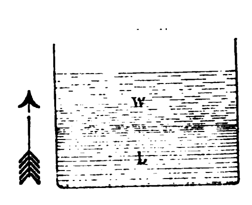


Fig. 5.

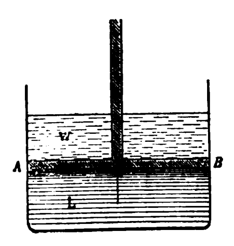


Fig. 6.

fundiert Zucker in dieses hinein. In der Figur 5 ist dieses Bestreben des Zuckers durch die Richtung des Pfeils angedeutet. Bringen wir über die Lösung erst eine „halbdurchlässige“ Wand AB, die das Wasser hindurchlässt, den Zucker aber nicht, und schichten wir dann wieder Wasser darüber, so wird der Zucker nach wie vor das Bestreben haben, in das Wasser hinein zu diffundieren.

Er wird mit einer gewissen Kraft nach oben streben und auf die Wand, die ihn hindert, sich auszubreiten, einen Druck ausüben. Diesen osmotischen Druck, wie man ihn bezeichnet, kann man messen. Ueberzieht man eine poröse Thonzelle mit Kupferferrocyanid, so erhält man eine für Wasser durchlässige, für viele in Wasser lösliche Stoffe (wie Zucker) aber undurchlässige Wand. Füllt man in eine so präparierte Zelle eine Zuckerlösung und taucht man sie in Wasser, so kann der Druck gemessen werden, sobald die Zelle mit einem Manometer verbunden ist. Bei konstanter Temperatur ändert sich der Druck proportional dem Gehalt der Lösung. So fand Pfeffer für eine 1 %ige, 2 %ige und 4 %ige Zuckerlösung die zugehörigen Drucke 53,5, 101,6 und 208,2 cm, also Werte, die gleichfalls angenähert in dem Verhältnis 1 : 2 : 4 stehen.

Mit der Temperatur nimmt der Druck zu, und zwar proportional der Temperatur und für alle gelösten Stoffe in gleichem Masse, in demselben Masse, in dem der Druck eines Gases bei Temperaturerhöhung wächst, nämlich pro 1° um den 273ten Teil seines Wertes bei 0°.

Man kann daher den Druck einer gelösten Substanz durch dieselbe Formel darstellen, die wir für den

Druck der Gase abgeleitet haben, nämlich $pv = RT$.

Der gelöste Körper übt somit in der Lösung denselben Druck aus, den er in gasförmigem Zustande ausüben würde, wenn er sich in demselben Raum befände.

Wir können hieraus schliessen, dass die gelösten Stoffe sich in einem Zustande befinden, der demjenigen der Gase vergleichbar ist, und dass die für die Gase abgeleiteten Gesetze auch für die Lösungen ihre Gültigkeit behalten.

Dampfdruckerniedrigung.

Haben Flüssigkeiten irgendwelche Stoffe gelöst, so ist ihr Dampfdruck geringer als derjenige der reinen Flüssigkeiten, und zwar nimmt er proportional der Menge des gelösten Stoffes ab. Das allgemeine Gesetz lautet:

Bei derselben Temperatur verhält die Dampfdruckerniedrigung ($f - f^1$) *sich zum Dampfdruck des Lösungsmittels* (f) *wie die Anzahl der Moleküle des gelösten Körpers zur Gesamtzahl der Moleküle.*

Wir haben also

$$(f - f^1) : f = \frac{g}{m} : \left(\frac{G}{M} + \frac{g}{m}\right),$$

wo g resp. G die Gewichte der gelösten Substanz resp. des Lösungsmittels, und m und M deren Molekulargewichte sind.

Lösen wir von den einzelnen Stoffen stets Grammmolekulargewichte, so wird stets $\frac{g}{m}$, $\frac{g_1}{m_1}$ u. s. w. gleich 1. Infolgedessen erhalten wir für $f - f^1$ stets denselben Wert.

Die molekulare Dampfdruckverminderung, die beliebige Stoffe in demselben Lösungsmittel hervorbringen, ist demnach stets dieselbe.

Unter molekularer Dampfdruckerniedrigung ist die beim Lösen einer Grammmolekel in einem Liter des Lösungmittels auftretende Dampfdruckerniedrigung verstanden. Dieser Umstand giebt uns ein Mittel an die Hand, um Molekulargewichtsbestimmungen auszuführen. Doch geschieht dies häufiger nach anderen Methoden, denen analoge Gesetzmässigkeiten zu Grunde liegen.

Siedepunktserhöhung.
Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunktserhöhung.

Da der Dampfdruck eines Lösungmittels geringer wird, wenn in demselben ein Körper gelöst ist, kann die Lösung nur bei höherer Temperatur als das reine Lösungsmittel den Atmosphärendruck überwinden d. h. sieden. Die Siedepunktserhöhungen sind den Dampfdruckerniedrigungen proportional. Lösungen, die in gleichen Gewichtsteilen desselben Lösungsmittels gleiche molekulare Mengen beliebiger Stoffe gelöst enthalten, zeigen die gleiche Siedepunktserhöhung. Misst man die Siedepunktserhöhung für ein Lösungsmittel, in dem in G Grammen n Molekulargewichte eines Körpers gelöst sind, so ist dieselbe $\triangle = \gamma \cdot \frac{n}{G}$, wo γ eine von der Natur des Lösungsmittels abhängige Konstante ist. Sind g Gramm des Körpers vom Molekulargewicht m gelöst, so ist

$$n = \frac{g}{m}, \text{ also } \triangle = \gamma \cdot \frac{g}{G \cdot m}.$$

Kennt man γ, so kann man das Molekulargewicht des gelösten Stoffes berechnen. Es ist $m = \gamma \cdot \frac{g}{G \triangle}$.

Um γ zu bestimmen, löst man bekannte Gewichtsmengen eines Stoffes von bekanntem Molekulargewicht. Es ist dann $\gamma = \frac{\triangle : G \cdot m}{g}$. Oder man berechnet γ durch Bestimmung der Verdampfungswärme w von 1 g des Lösungmittels. Es gilt $\gamma = \frac{0{,}02 \cdot T^2}{w}$, wo T den Siedepunkt des reinen Lösungsmittels nach absoluter Zählung bedeutet.

In Worten ausgedrückt lautet unsere Gleichung

$$m = \frac{g \cdot \gamma}{G \cdot \triangle}:$$

Das Molekulargewicht eines gelösten Stoffes ist gleich dem Produkt des gelösten Stoffes und der molekularen Siedepunktserhöhung γ, dividiert durch das Gewicht des Lösungsmittels und die beobachtete Siedepunktserhöhung.

Derartige Molekulargewichtsbestimmungen werden heute vielfach ausgeführt. Der dazu von Beckmann angegebene, mit der Zeit vielfach verbesserte Apparat besteht in der Hauptsache aus dem Siedecylinder (A) und dem Thermometer (C). Zum Erleichtern des Siedens ist in den Boden des Siedecylinders ein Platinstift eingeschmolzen. Das Beckmann'sche Thermometer umfasst etwa 5—7 Grad und ist in $^1/_{100}$ Grade eingeteilt, so dass man mit Hilfe der Lupe noch $^1/_{1000}$ Grade

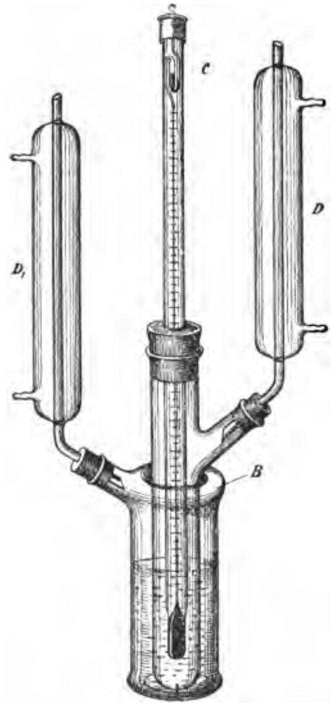


Fig. 7.

schätzen kann. Da es sich hier nur um Bestimmung von Temperaturunterschieden handelt, sind die Ziffern willkürlich gewählt. Im oberen Teile (bei C etwa) ist die Kapillare des Thermometers umgebogen und zu einem cylindrischen Reservoir erweitert, in das je nach Bedarf eine beliebige Quecksilbermenge hineingetrieben werden kann. Diese Vorrichtung ermöglicht es, ein Thermometer auf verschiedene Temperaturen einzustellen, und kann man daher dasselbe Thermometer zur Bestimmung von Siedepunktserhöhungen wie von Gefrierpunktserniedrigungen benutzen. (Siehe hierzu Figur 8.)

Der Siedecylinder ist von einem grösseren Siedemantel (B) umgeben, der gewöhnlich ebenfalls aus Glas angefertigt ist. Siedecylinder sowohl wie Siedemantel sind seitlich mit einem Kühlrohr versehen (D und D_1), in denen sich die siedenden Dämpfe wieder kondensieren sollen.

Zunächst wird der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels bestimmt. Dann bringt man durch den seitlichen Tubus des Siedecylinders schnell eine gewogene Menge Substanz ein und notiert den nach längerem Sieden konstant gewordenen Thermometerstand. Man bringt nach und nach neue, gewogene Mengen Substanz hinzu und bestimmt die Siedepunkte der Lösungen. Hat man bei Lösung der Mengen $g, g_1, g_2 \dots$ die Siedepunktserhöhungen $\triangle, \triangle_1, \triangle_2 \dots$ beobachtet, so kann man das Molekulargewicht der gelösten Substanz berechnen aus den Gleichungen

$$m = \frac{g \cdot \gamma}{\triangle . G} = \frac{g_1 \cdot \gamma}{\triangle_1 . G} = \frac{g_2 \cdot \gamma}{\triangle_2 . G} = \dots,$$

wenn die molekulare Siedepunktserhöhung für das betreffende Lösungsmittel bekannt ist.



Fig. 8.

Für folgende gebräuchliche Lösungsmittel hat die Konstante $\left(\gamma = \frac{0{,}02 . T^2}{w}\right)$ diese Werte: Für Wasser: 5,2; Alkohol: 11,5; Aether: 21,—; Benzol: 26,—; Phenol 30,—; Anilin 32,—.

Der Apparat steht während des Versuchs auf einem Heizkasten aus Asbest. Der Siedemantel wird immer mit der als Lösungsmittel dienenden Flüssigkeit beschickt. Der untere Teil des Siedecylinders enthält Glaskugeln oder Granaten, um das Sieden zu erleichtern, und die Anwendung von wenig Flüssigkeit zu ermöglichen.

Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktserniedrigung.

Ganz analog ist das Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung, das auf Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung beruht. Raoult hat die Gültigkeit des Satzes gezeigt, dass

Lösungen, die bei gleicher Temperatur in gleichen Raumteilen gleich viele Moleküle verschiedener Stoffe gelöst enthalten, den gleichen Gefrierpunkt zeigen müssen, wenn natürlich das Lösungsmittel für die verschiedenen Lösungen dasselbe ist.

Da der Gefrierpunkt einer Flüssigkeit sinkt, wenn in derselben ein Körper gelöst wird, so kann man auch sagen: Löst man in gleichen Raumteilen einer Flüssigkeit die gleiche Anzahl von Molekulargewichten verschiedener Stoffe, so ist die Gefrierpunktserniedrigung für alle diese Lösungen dieselbe. Die Gefrierpunktserniedrigungen stehen im Verhältnis der gelösten Molekulargewichte. Bezeichnen wir sie mit $\triangle, \triangle_1, \triangle_2 \ldots$, die gelösten Mengen, deren Molekulargewichte gleich $m, m_1, m_2 \ldots$ sein mögen, mit $p, p_1, p_2 \ldots$, so gilt, wenn G das Gewicht des Lösungsmittels bedeutet:

$$\triangle : \triangle_1 : \triangle_2 : \ldots = \frac{p}{m \cdot G} : \frac{p_1}{m_1 \cdot G} : \frac{p_2}{m_2 \cdot G} : \ldots$$

$$\text{oder } \triangle \cdot \frac{p_1}{m_1 \cdot G} = \triangle_1 \cdot \frac{p}{m \cdot G} \ldots .$$

$$\text{oder } \triangle \cdot \frac{m \cdot G}{p} = \triangle_1 \cdot \frac{m_1 \cdot G}{p_1} = K.$$

Wir bezeichnen als molekulare Gefrierpunktserniedrigung die, welche beim Lösen einer Grammmolekel in 100 g Lösungsmittel eintritt. Wir haben

also $$K = \frac{\triangle \cdot m \cdot 100}{p}.$$

Diese Grösse ist gleich $\frac{0{,}02 \cdot T^2}{w}$, wo w die latente Schmelzwärme des Lösungsmittels bedeutet. Zur Berechnung von m umgeformt lautet die Formel

$$m = \frac{p \cdot K}{100 \cdot \triangle}.$$

In Worten ausgedrückt heisst das, da $\frac{p}{100}$ den Prozentgehalt der Lösung angiebt:

Das Molekulargewicht des gelösten Stoffes ist gleich dem Prozentgehalt der Lösung, multipliziert mit der molekularen Gefrierpunktserniedrigung, dividiert durch die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung.

Löst man nun allgemein g Gramm Substanz in G Gramm Lösungsmittel, so ist der Prozentgehalt der Lösung $\frac{g \cdot 100}{G}$, und $m = \frac{100 \cdot g \cdot K}{G \cdot \triangle}$.

G, g und $\triangle$ werden bei den Versuchen bestimmt. K hat für folgende Lösungsmittel diese Werte: für Wasser 18,5, Eisessig 39, Benzol 50, Naphtalin 70, Phenol 70 und Nitrobenzol 70,7. Der Gefrierapparat besteht aus dem Gefriercylinder (A), dem Glascylinder (B), dem Beckmannschen Thermometer (C) und dem Kühlgefäss (D). Figur 9 zeigt den Apparat.

Das Kühlgefäss dient zur Aufnahme einer Kältemischung, um die Temperatur unter den Gefrierpunkt des Lösungsmittels abzukühlen.

In dasselbe taucht der Glascylinder (B), der den Gefriercylinder mit einem Luftmantel umgeben soll,



Fig. 9.

um einen allmählichen Ausgleich der Temperatur herbeizuführen. In dem Gefriercylinder befindet sich das Thermometer. Gefriercylinder und Kühlgefäss sind mit ringförmigen Rührern versehen, um vollständigen Temperaturausgleich in der Flüssigkeit herbeiführen zu können.

Man bestimmt zuerst den Gefrierpunkt des Lösungsmittels, bringt dann durch den Seitenansatz die betreffende Substanzmenge in die Flüssigkeit und bestimmt den Gefrierpunkt der Lösung.

Diese Gesetze gelten aber in dieser Form nur für sogenannte indifferente Stoffe, nicht aber für Lösungen von Säuren, Salzen und Basen in Wasser, während sich in anderen Lösungsmitteln diese Stoffe gleichfalls normal verhalten. Die erhaltenen Resultate ergaben für die Molekulargewichte dieser Substanzen, wenn sie in Wasser gelöst waren, stets kleinere Werte, als denselben zukommen. Man musste zugeben, dass in den Lösungen mehr Molekeln oder diesen gleich wirkende Teile vorhanden seien, als sich unter Zugrundelegen der wirklichen Molekulargewichte berechnen liessen.

Dissociation in Lösungen.

Zur Erklärung dieser Thatsache machte man, analog wie bei der Erklärung der abnormen Dampfdichten

die Annahme, dass ein Teil der gelösten Molekeln in kleinere Molekeln, in sogenannte Jonen, gespalten sei. Doch muss man annehmen, dass diese Jonen entgegengesetzt elektrisch geladen sind. Es sprechen hier noch elektrische Eigenschaften mit. Es besitzen nämlich nur die Stoffe, welche dieses abnorme Verhalten zeigen, die Fähigkeit, in wässriger Lösung in merklicher Weise die Elektricität zu leiten. Daher kann erst bei Besprechung der elektrischen Leitfähigkeit solcher Lösungen hierauf näher eingegangen werden. Setzt man das Verhältnis der wirklich vorhandenen Molekeln (d. h. die Summe der Molekeln und der Teilmolekeln) zu der Zahl der Molekeln, die vorhanden wäre, wenn eine Spaltung derselben nicht stattgefunden hätte, gleich i, so ist hierdurch gleichzeitig das Verhältnis des wirklichen Molekulargewichts des gelösten Stoffes zu dem nach einem der vorher beschriebenen Verfahren beobachteten ausgedrückt. Ergab der Versuch für das Molekulargewicht eines beliebigen gelösten Stoffes M_W, und ist dessen wirkliches Molekulargewicht (M) bekannt, so ist $M/_{M_W} = i$, und i kann berechnet werden. Es sei hier schon erwähnt, dass die so für i erhaltenen Werte mit den aus den Leitfähigkeitsbeobachtungen berechneten gut übereinstimmen.

Diese Gesetze für Lösungen besitzen nur für verdünntere Lösungen volle Gültigkeit, für konzentriertere nur annähernde, gerade wie bei starker Kompression der Druck der Gase schneller zunimmt, als dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze entspricht.

Kolloidale Lösungen.

Die sogenannten kolloidalen Lösungen zeichnen sich dadurch aus, dass selbst beträchtliche Mengen der betreffenden Substanzen gelöst nur eine ausnehmend geringe Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung hervorbringen. Die Kolloide sind im Gegensatz zu den Krystalloiden, die leicht in den krystallisierten Zustand übergehen, Substanzen, die im allgemeinen hierzu überhaupt nicht fähig sind. Die ausserordentlich geringen Gefrierpunktserniedrigungen kolloidaler Lösungen sprechen dafür, dass die Kolloide ausserordentlich hohe Molekulargewichte besitzen, was auch andere zur genaueren Bestimmung derselben ausgeführte Untersuchungen bestätigen.

Die kolloidalen Lösungen besitzen zum grossen Teile ferner die Eigenschaft, infolge von Zusatz fremder Substanzen zu gerinnen oder zu gelatinieren. Eine merkwürdige und wichtige Eigenschaft solcher gelatinierter Lösungen ist die, dass sie andere Kolloide nicht mehr aufzunehmen vermögen. Hat man eine gelatinierte Substanz, und bringt man sie mit einer wässrigen Lösung von Krystalloiden in Berührung, so gestattet sie sowohl dem Wasser, wie den gelösten Krystalloiden den Durchgang; hat man aber Kolloide gelöst, so kann wohl das Wasser hindurchtreten, nicht aber diese.

Dialyse.

So können kolloidale Lösungen rein dargestellt werden, indem die darin enthaltenen Krystalloide durch Dialyse entfernt werden. Lässt man nämlich eine mit

einer tierischen Membran unterbundene kolloidale Lösung in Wasser tauchen, so diffundieren etwa gelöste Krystalloide in das reine Wasser hinein, die kolloidale Lösung bleibt rein zurück. Diesen Trennungs- oder Reinigungsprozess bezeichnet man als Dialyse.

Dichte von Lösungen.

Das spezifische Gewicht von Lösungen bestimmt man am genauesten mit Hilfe eines Pyknometers. Figur 10 zeigt eine von Sprengel angegebene, etwas modifizierte Form desselben. Man bestimmt ein für alle Male das Volum des bis zur Marke M gefüllten, und das Gewicht des leeren Pyknometers. Will man das spezifische Gewicht einer Lösung bestimmen, so füllt man das Pyknometer bei gemessener Temperatur bis zur Marke und wägt dasselbe. Da das Gewicht des leeren Gefässes bekannt ist, kennt man jetzt Volum und Gewicht der Lösung und kann das spezifische Gewicht derselben berechnen. In anderer Weise kann man dasselbe durch Messen des Auftriebes, den ein fester Körper erleidet, der in diese Flüssigkeit eintaucht, erhalten. Doch giebt dieses Verfahren weniger genaue Resultate. Der reci-

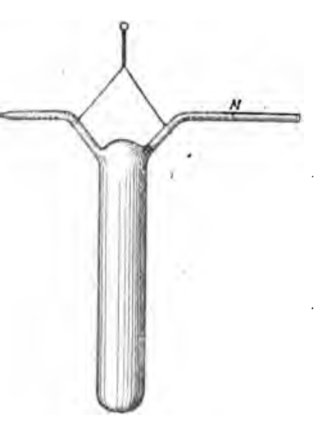


Fig. 10.

proke Wert des spezifischen Gewichts giebt das spezifische Volum des Stoffes. Hierfür beobachtete Regelmässigkeiten haben nur für engere Gruppen Gültigkeit.

Lichtbrechung. Brechungsexponent.

Eine Eigenschaft der Körper in den verschiedenen Aggregatzuständen soll hier gemeinsam betrachtet werden, ihr Verhalten beim Durchgang von Licht. Tritt ein Lichtstrahl aus einem Medium in ein anderes, so wird er so gebrochen, dass der Sinus des Einfallswinkels zum Sinus des Brechungswinkels in einem bestimmten Verhältnis steht, nämlich in dem der Lichtgeschwindigkeiten in beiden Medien. Man bezeichnet dieses Verhältnis beim Eintritt des Lichts aus dem luftleeren Raum in ein Gas, einen flüssigen oder festen Stoff als den Brechungsexponenten des betreffenden Stoffes. Zur Bestimmung des Brechungsexponenten werden verschiedene Methoden und Apparate angewandt. Feste Körper bringt man in Prismenform und bestimmt mit Hilfe eines Spektrometers den brechenden Winkel (γ) eines Prismas und den Winkel (δ) des Minimums der Ablenkung. Den Brechungsexponenten erhält man dann aus der Gleichung $n = \frac{\sin\left(\frac{\delta+\gamma}{2}\right)}{\sin \gamma/2}$.

Den Brechungsexponenten von Flüssigkeiten kann man auf dieselbe Weise erhalten, wenn man sie in Hohlprismen einschliesst. Häufiger aber bestimmt man hier die Brechungsexponenten mit Hilfe besonderer Apparate. Die Einrichtung derselben beruht auf der

Erscheinung der sogenannten totalen Reflexion. Unter dem Winkel der totalen Reflexion versteht man den Einfallswinkel, zu dem ein Brechungswinkel von 90° gehört. Fällt ein Strahl unter dem Winkel der totalen Reflexion ein, so kann er in das zweite Medium nicht mehr eintreten, sondern wird total reflektiert.

Abbe's Refraktometer.

Hier sei besonders das Refraktometer von Abbe erwähnt. Es besteht aus einem drehbaren Doppelprisma, zwischen dessen Trennungsflächen sich die zu untersuchende Flüssigkeit befindet. Man neigt die Prismen so, dass die Grenzlinie zwischen der helleren und dunkleren Hälfte des Gesichtsfeldes auf das Fadenkreuz eingestellt ist. Der Index der Alhidade zeigt dann an der Teilung auf dem Kreisbogen des Instruments direkt den Brechungsexponenten an. Um den Brechungsexponenten fester Körper zu bestimmen, klebt man diese mit einem Tropfen stark brechender Flüssigkeit unter das obere der beiden Prismen.

Neben dem Abbeschen Refraktometer wird häufig das nach Pulfrich benutzt.

Brechungsexponent für verschiedene Lichtarten.

Der Brechungsexponent ist natürlich für die verschiedenen Lichtarten d. h. für Licht verschiedener Wellenlänge verschieden. Ferner ist er abhängig von der chemischen Natur des betreffenden Stoffes. Man hat daher eine Funktion des Brechungsindex ausfindig zu machen gesucht, die in erster Linie durch die chemische Natur des Mediums bedingt ist.

Landolt zeigte in Uebereinstimmung mit Gladstone und Dale, dass die Funktion $\frac{n - 1}{d}$ ein Mass des Brechungsvermögens gäbe, das sich bei wechselnden Temperaturen konstant erwies. Dieser Ausdruck besitzt aber nicht mehr seine volleGültigkeit, wenn es sich um Aenderungen des Aggregatzustandes der betreffenden Körper handelt. Lorenz und Lorentz haben aber gleichzeitig und unabhängig voneinander eine auch für solche Aenderungen gültige Formel aufgestellt. Hiernach ist das spezifische Brechungsvermögen einer Substanz konstant, wenn man es gleich

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot g = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

setzt, gleich einem von Temperatur, Druck und Aggregatzustand unabhängigen Ausdruck. (n bedeutet hierin den Brechungskoëfficienten für sehr lange Wellen, d die Dichte der Substanz.) n setzt man gleich der Konstanten A der Cauchy'schen Dispersionsformel

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \ldots\ldots \qquad ;$$

n wird ja gleich A, wenn $\lambda = \infty$ gesetzt wird.

Daneben bezieht man die Werte häufig auf die rote Wasserstofflinie, deren Licht die Wellenlänge 656,2 Milliontel Millimeter besitzt, weil der Grenzwert des Brechungskoëfficienten keinem bestimmten Wert zustrebt.

Specifisches Brechungsvermögen. Molekularrefraktion. Atomrefraktion.

Der Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ giebt das spezifische

Brechungsvermögen, einen allein von der chemischen Konstitution des betreffenden Körpers abhängigen Wert. Die Grösse, welche man bei der Multiplikation des spezifischen Brechungsvermögens eines Körpers mit dem Molekulargewicht erhält, bezeichnet man als Molekularrefraktion.

Man hat eine Reihe von Gesetzmässigkeiten für die Molekularrefraktion aufgefunden. Die wichtigste lautet:

Die Molekularrefraktion einer Verbindung ist gleich der Summe der Atomrefraktionen.

Unter Atomrefraktion versteht man entsprechend das Produkt aus spezif. Brechungsvermögen und Atomgewicht.

Haben wir eine chemische Verbindung vom Molekulargewicht M, die aus n_1, n_2, n_3 ... Atomen vom Atomgewichte A_1, A_2, A_3 u. s. w. zusammengesetzt ist, und kennen wir das spezif. Brechungsvermögen derselben r_1, r_2, r_3 u. s. w., so können wir

$$M \,.\, r = n_1 A_1 r_1 + n_2 A_2 r_2 + n_3 A_3 r_3 + \ldots$$

setzen, wo r das spezifische Brechungsvermögen der Verbindung bedeutet. Wir können also das Brechungsvermögen einer Verbindung berechnen, wenn wir dasjenige ihrer Elemente kennen. Doch ist zu berücksichtigen, dass die Atomrefraktion mehrwertiger Elemente je nach der Art der Bindung derselben verschiedene Werte hat. Für einzelne Elemente sind hier die Werte der Atomrefraktionen in Bezug auf die gelbe Natriumlinie gegeben:

Wasserstoff . . .	1,051	Verbundener Kohlenstoff . .	2,501
Hydroxyl-Sauerstoff	1,521	Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome . .	1,707
Aether- „	1,683		
Carbonyl- „	2,287		
Alleinstehender Kohlenstoff . .	2,592		

Für organische Verbindungen ist eine Reihe speziellerer Gesetzmässigkeiten aufgefunden, in erster Linie diese:

Bei isomeren Verbindungen ist die Molekularrefraktion die gleiche.

Die hier gefundenen Gesetzmässigkeiten sind den für die Molekularvolume aufgestellten häufig analog. Der von Kopp beobachteten Regelmässigkeit, dass

gleichen Unterschieden in der Zusammensetzung der Verbindungen gleiche Unterschiede im Molekularvolumen entsprechen,

können wir die analoge an die Seite stellen:

Gleichen Unterschieden in der Zusammensetzung verschiedener Verbindungen entsprechen gleiche Unterschiede in den Molekularrefraktionen.

Für anorganische Stoffe haben sich diese Gesetzmässigkeiten weniger gut gültig erwiesen. Soweit solche untersucht wurden, ist dies zumeist in wässriger Lösung geschehen.

Polarisirtes Licht.

Reguläre Krystalle und amorphe feste Körper verhalten sich in Bezug auf die Brechung der Lichtstrahlen ebenso wie die Flüssigkeiten. Nehmen wir aber einen rhomboëdrischen Kalkspath und lassen wir senkrecht auf eine Fläche desselben einen Lichtstrahl fallen, so

finden wir, dass zwei Strahlen in verschiedenen Richtungen aus dem Krystall austreten, die wir als ordentlichen (ordinären) und ausserordentlichen (extraordinären) Strahl unterscheiden. Der ordentliche Strahl wird beim Durchgang durch den Krystall von seinem Wege nicht abgelenkt, der ausserordentliche wird gebrochen. Lassen wir den ordentlichen Strahl auf einen zweiten solchen Krystall fallen, so geht er nur dann ungeschwächt auch durch diesen, wenn die Hauptschnitte der beiden Krystalle parallel stehen. Unter Hauptschnitten versteht man hierbei solche Ebenen, die durch die kurzen Diagonalen zweier gegenüberliegenden Rhombenflächen bestimmt sind, sowie die ihnen parallelen Ebenen. Der ausserordentliche Strahl dagegen geht durch einen zweiten Krystall in dieser Lage nicht hindurch, er geht aber ungeschwächt als ordentlicher Strahl durch denselben, wenn die Hauptschnitte gekreuzt stehen.

Solche Strahlen, die nach verschiedenen Richtungen ein verschiedenes Verhalten zeigen, nennt man polarisierte Strahlen. Man sagt ferner, der ordentliche Strahl sei polarisiert im Hauptschnitt resp. der Hauptschnitt sei die Polarisationsebene des ordentlichen Strahls. Der ausserordentliche Strahl ist senkrecht zum Hauptschnitt polarisiert.

Zur Erkennung dieses Zustandes bedient man sich eines Nicol'schen Prismas. Dasselbe wird aus einem durch Abspalten erhaltenen verlängerten Kalkspathrhomboëder hergestellt. Durch ein solches Nicol geht nur der ausserordentliche Strahl hindurch, der senkrecht zum Hauptschnitt polarisiert ist. Ein Nicol'sches

Prisma dient also einmal dazu, polarisiertes Licht zu erzeugen, als auch andrerseits eine etwa vorhandene Polarisation erkennen zu lassen.

Alle durchsichtigen Krystalle, die nicht dem regulären System angehören, zeigen sich ebenso wie der Kalkspath doppelbrechend. Die Krystalle des quadratischen und hexagonalen Systems zeigen dasselbe Verhalten wie der Kalkspath. Sie besitzen eine krystallographische Hauptaxe und haben eine optische Axe. Die dem rhombischen, monoklinen und triklinen System angehörigen Krystalle, die eine krystallographische Hauptaxe nicht haben, weisen zwei verschiedene Richtungen auf, in denen sich Strahlen von allen Polarisationsrichtungen mit gleicher Geschwindigkeit fortpflanzen. Diese beiden Richtungen, die beiden optischen Axen des Krystalls, schneiden sich unter verschieden grossen Winkeln. In jeder anderen Richtung wird ein einfallender Strahl in 2 Strahlen zerlegt, welche in zwei aufeinander senkrechten Ebenen polarisiert sind.

Drehung der Polarisationsebene des Lichts.

Die Eigenschaften eines optisch einaxigen Krystalls zeigt von den bekannteren Mineralien sehr gut der Quarz. Daneben zeigt er noch eine besondere Eigenschaft, er dreht die Polarisationsebene.

Geht einfarbiges, durch ein Nicol N_1 linear polarisiertes Licht durch einen Quarz-Krystall parallel der Axe hindurch und darauf durch ein zweites zum ersten gekreuztes Nicol N_2, so sollte Dunkelheit herrschen. Das ist nicht der Fall, wird aber erreicht, wenn man das zweite Nicol um einen gewissen Winkel

dreht. Das Licht ist also nach dem Durchgang durch den Quarz noch polarisiert, seine Polarisationsebene ist aber gedreht. Bei einigen Quarzen wird die Polarisationsebene rechts (Rechtsquarze), bei anderen links (Linksquarze) gedreht. Der Rotations- oder Drehungswinkel, um den das Nicol gedreht werden muss, damit Dunkelheit eintritt, ist der Dicke der durchlaufenen Quarzschicht proportional; er hängt ferner von der Wellenlänge des Lichts und von der Temperatur ab. Man bezeichnet diese Erscheinung der Drehung der Polarisationsebene des Lichts als Zirkularpolarisation und die Substanzen, welche sie hervorrufen, als zirkularpolarisierende oder optisch aktive.

Neben den betreffenden krystallisierten festen Körpern besitzen auch solche in flüssigem resp. gelöstem Zustande diese Eigenschaft. Doch sind dieses ausschliesslich organische Körper. Zur Bestimmung des Drehungsvermögens von Flüssigkeiten dienen Apparate, die im wesentlichen aus zwei auf einem Stativ befestigten Nicols bestehen. Das eine, das polarisierende Nicol ist fest, das andere, der Analysator, um seine Axe drehbar. Zwischen beiden liegt die mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Röhre. Zuerst stellt man das drehbare Nicol so ein, dass Dunkelheit herrscht. Dann bringt man die Röhre zwischen die beiden Nicols und dreht das vordere derselben, bis wieder Dunkelheit eintritt. Ein mit demselben verbundener Zeiger, der sich auf einem festen Teilkreis bewegt, gestattet den Drehungswinkel abzulesen. Man bezieht die Drehung bei Flüssigkeiten und bei Lö-

sungen aktiver Stoffe auf die Masseneinheit des drehenden Körpers. Bezeichnet man das spezifische Drehvermögen mit $[\alpha]$, so ist

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\,d},$$

wo α den Drehungswinkel, l die Länge der Schicht in dcm, und d das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bedeutet. Molekulares Drehvermögen nennt man das Produkt aus spezifischem Drehvermögen und dem Molekulargewicht des Körpers. Man hat also

$$M\,[\alpha] = \frac{M\,.\,\alpha}{l\,.\,d}.$$

In der Regel wählt man bei diesen Beobachtungen das gelbe Licht der Natriumflamme und drückt das durch die Bezeichnung $[\alpha]_D$ aus, weil die Natriumlinie der Linie D im Sonnenspektrum entspricht.

Asymmetrisches Kohlenstoffatom.

Der Drehungsvorgang in Flüssigkeiten hat seine Ursache in der Gruppierung der Atome. Nach dem Vorgang von Le Bel und van't Hoff nimmt man zur Erklärung das Vorhandensein eines „asymmetrischen“ Kohlenstoffatoms an. Es sei ein Körper vom Typus CR_4 so angeordnet, dass sich das Kohlenstoffatom in der Mitte, die vier damit verbundenen Radikale R_1, R_2, R_3, R_4 an den vier Ecken eines Tetraëders befinden. Sind alle vier Radikale voneinander verschieden, so werden sie sich infolge ungleicher Anziehung auch in verschiedenen Abständen von dem Kohlenstoffatom befinden und so ein irreguläres Tetraëder bilden. Die Radikale können in zweierlei Lage geordnet sein.

Die so entstehenden Formen unterscheiden sich voneinander, wie ein Gegenstand von seinem Spiegelbild. Infolge der verschiedenen Entfernungen der Radikale von dem Kohlenstoffatom weisen die Ecken dieses Tetraëders in Bezug auf ein und dieselbe Axe eine schraubenförmige Anordnung auf, und zwar einmal mit einer Windung nach rechts, im andern Falle mit einer Windung nach links. Alle bisher als optisch aktiv befundenen Stoffe besitzen mindestens ein derartiges asymmetrisches Kohlenstoffatom. Nicht aber sind alle Stoffe, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, optisch aktiv.

Im Einklang mit der Theorie müsste nun jede solche Verbindung in zwei Formen existieren, in einer rechts drehenden und einer links drehenden. An einigen Stoffen hat sich dies in der That nachweisen lassen, so kennen wir eine rechts, wie eine links drehende Weinsäure, eine rechts und eine links drehende Apfelsäure.

Magnetische Drehung der Polarisationsebene.

Die Polarisationsebene des Lichts kann durch sehr viele durchsichtige, feste wie flüssige Körper gedreht werden, wenn man diese zwischen die Pole eines Magneten bringt, oder sie von einem elektrischen Strom umkreisen lässt. Diese magnetische Drehung der Polarisationsebene unterscheidet sich in vielen Beziehungen von der vorher besprochenen. Vor allem dauert sie nur so lange an, als die magnetischen oder elektrischen Einflüsse wirken, ihre Stärke wechselt mit der Intensität derselben, und die Drehung kann in

jeder Substanz beliebig nach rechts oder links je nach der Richtung des elektrischen Stromes, bezüglich der Lage der Magnetpole hervorgerufen werden.

Specifische Rotation. Molekularration.

Nach Perkin bezeichnet man als spezifische Rotation das Verhältnis der Drehungen, welches ein Körper einerseits und eine Wassersäule andrerseits in demselben Magnetfelde bewirken, deren Längen sich umgekehrt wie ihre spezifischen Gewichte verhalten. Es sei w der Drehungswinkel, l die Länge der Säule eines beliebigen Stoffes vom spezifischen Gewichte d, w_1, l_1 und d_1 die entsprechenden Werte für Wasser, dann ist die spezifische Rotation dieses Stoffes

$$r = \frac{w\, l_1\, d_1}{w_1\, l\, d}.$$

Das Produkt aus dieser Grösse und dem Verhältnis der Molekulargewichte dieses Körpers und des Wassers giebt die Molekularrotation

$$\varrho = r\,\frac{M}{18} = \frac{M \,.\, w\, l_1\, d_1}{18\;\, w_1\, l \,.\, d}.$$

Absolute Grösse und absolutes Gewicht der Moleküle.

Wiederholt ist versucht worden, die Moleküle in absoluten Werten zu bestimmen d. h. ihre Grösse, ihr Gewicht u. s. w. in absolutem Masse festzustellen. Diese Bestimmungen sind mit grosser Vorsicht aufzunehmen, ihre Resultate nur als Näherungswerte zu betrachten.

So hat man z. B. für den Durchmesser eines Kohlensäuremoleküls den Wert 0,29 Milliontel mm berechnet.

In einem Kubikmillimeter eines Gases — die Zahl der Moleküle ist ja nach Avogadros' Gesetz für alle Gase im gleichen Raum dieselbe — sollen bei 0° und unter Atmosphärendruck
$5{,}4 \times 10^{16}$ also 5 400 000 000 000 0000 Moleküle sein.

Ein cmm Wasserstoff wiegt . . . 0,00009 mg,

ein Molekül Wasserstoff demnach $\frac{0{,}00009}{5{,}4 \times 10^{16}}$ mg,

und ein Atom Wasserstoff . $\frac{0{,}00009}{2 \times 5{,}4 \times 10^{16}}$ mg,

resp. $8{,}3 \times 10^{-22}$ mg.

Ein Molekül eines Gases vom Molekulargewicht M wiegt demnach

$$8{,}3 \times 10^{-22} \times M \text{ mg.}$$

Periodisches System der Elemente.

Da die Atomgewichte der Elemente unter allen Umständen konstante, unveränderliche Grössen sind, so hat man sich schon früh bemüht, aus ihnen allgemeine Schlüsse über das Verhalten der einzelnen Elemente abzuleiten. Mit besonderer Vorliebe ist wiederholt versucht, die Annahme, dass alle Atomgewichte rationale Vielfache des Atomgewichtes eines Grundelementes seien, wissenschaftlich zu bestätigen. 1815 glaubte Prout das Grundelement im Wasserstoff gefunden zu haben in Rücksicht darauf, dass die Atomgewichte einzelner Elemente angenähert Multiple desjenigen des Wasserstoffs waren.

In den meisten daraufhin genau untersuchten Fällen wurde zuverlässig festgestellt, dass die Abweichungen von den ganzen Zahlen sich grösser er-

wiesen als die möglichen oder wahrscheinlichen Fehler der experimentell erhaltenen Werte. Dumas suchte später dieselbe Ansicht wiederum wissenschaftlich zu beweisen, als er das Atomgewicht des Kohlenstoffs so genau als möglich zwölf Mal so gross als das des Wasserstoffs fand, aber gleichfalls ohne Erfolg. Wir müssen also, so einfach eine solche Gesetzmässigkeit, nach der alle Atomgewichte rationale Multiple desjenigen des Wasserstoffs seien, auch erscheint, die Annahme derselben als vollkommen unzulässig erklären.

Andere von Doebereiner zuerst beobachtete Beziehungen zwischen den Atomgewichten haben sich besser ausbauen lassen. Er stellte Triaden von ähnlichen Elementen zusammen, deren Atomgewichte angenähert gleich gross waren, oder es war das Atomgewicht eines dieser Elemente nahezu das arithmetische Mittel aus den Werten für die beiden anderen. Später ordnete Newlands alle Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte und fasste die ähnlichen reihenweise zusammen. Es erwies sich nämlich jedes achte Element der grossen Reihe dem ersten ähnlicher als alle anderen.

Eine ähnliche einheitliche Klassifikation der Elemente findet sich in den Systemen von Lothar Meyer und von Mendelejeff.

Beide kamen zu demselben Ergebnis:

die Eigenschaften der chemischen Elemente sind periodische Funktionen ihrer Atomgewichte.

Die periodische Einteilung der Elemente giebt L. Meyer in folgender Form:

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

Periodisches System der Elemente nach L. Meyer. (H = 1 gesetzt.)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li 7,01 **(11,9)**	Be 9,08 **(4,9)**	B 10,9 **(4,0)**	C 11,97 **(3,6)**	N 14,01 **(5 ?)**	O 15,96 **(8 ?)**	F 19,06 **(13 ?)**	
Na 23,00 **(23,7)**	Mg 24,3 **(13,9)**	Al 27,04 **(10,6)**	Si 28,30 **(11,4)**	P 30,96 **(13,5)**	S 31,98 **(15,7)**	Cl 35,37 **(25,6)**	
K 39,03 **(45,4)**	Ca 39,91 **(25,4)**	Sc 43,97 **(17 ?)**	Ti 48,0 **(13 ?)**	V 51,1 **(9,3)**	Cr 52,0 **(7,7)**	Mn 54,8 **(6,9)**	Fe 55,88; Co 58,6; Ni 58,6. **(7,2) (6,9) (6,7)**
Cu 63,18 **(7,1)**	Zn 65,10 **(9,1)**	Ga 69,9 **(11,7)**	Ge 72,3 **(13,2)**	As 74,9 **(13,2)**	Se 78,87 **(17,1)**	Br 79,76 **(26,9)**	
Rb 85,2 **(56,1)**	Sr 87,3 **(34,9)**	Y 88,9 **(25 ?)**	Zr 90,4 **(21,7)**	Nb 93,7 **(13,0)**	Mo 95,9 **(11,1)**	98 ?	Ru 101,4; Rh 102,7; Pd 106,35. **(8,3) (8,5) (9,2)**
Ag 107,66 **(10,2)**	Cd 111,8 **(12,9)**	Zn 113,6 **(15,3)**	Sn 118,8 **(16,3)**	Sb 119,6 **(17,9)**	Te 125,0 **(20,2)**	J 126,54 **(25,6)**	
Cs 132,7 **(70,6)**	Ba 136,9 **(36,5)**	La 138,2 **(22,5)**	Ce 139,9 **(21,0)**	—	—	—	
—	—	Yb 172,6 —	—	Ta 182 **(16,9)**	W 183,6 **(9,6)**	—	Os 190,3; Jr 192,5; Pt 194,3. **(8,5 (8,6) (9,1)**
Au 196,7 **(10,1)**	Hg 199,8 **(14,1)**	Tl 203,7 **(17,2)**	Pb 206,4 **(18,1)**	Bi 208,9 **(21,3)**	—	—	
—	—	—	Th 231,9 **(20,9)**	—	U 238,8 **(12,6)**	—	

In den Horizontalreihen folgen die Elemente nach der Grösse der Atomgewichte von links nach rechts aufeinander. An das äusserste der vorhergehenden Reihe schliesst sich das erste der nächsten an.

Die beiden ersten Perioden umfassen nur je sieben Elemente, von denen die untereinander stehenden sehr ähnlich sind. In den folgenden haben die untereinander stehenden Elemente ebenfalls gewisse Eigenschaften miteinander gemein, aber nur die abwechselnd gestellten gleichen sich in den meisten Beziehungen. Die unter VIII aufgeführten Elemente nehmen eine besondere Stellung ein. Es sind dreimal je drei Elemente, die in die Tabelle nicht recht hineinpassen. Die Atomgewichte je dreier dieser Elemente sind angenähert gleich gross, ihre Eigenschaften dem entsprechend nahezu dieselben.

Die physikalischen Eigenschaften der Elemente ändern sich innerhalb der einzelnen Perioden in gleicher Weise. Sehr deutlich zeigt sich dies z. B. an der Dichte resp. noch besser am Atomvolumen der Elemente, weshalb die Atomvolume bei den einzelnen Elementen in Klammern hinzugefügt sind. Seinen grössten Wert erreicht das Atomvolumen bei den Alkalimetallen (Rb, Cs), den geringsten in den einzelnen Perioden beim C, Al, Ni, Rh und Os. Ferner passen die Schmelzpunkte sehr gut in diese periodische Anordnung hinein.

Wertigkeit der Elemente.

Andere Eigenschaften wechseln in den grossen Perioden zweimal, doch sind dieselben zum Teil noch

nicht hinreichend genau untersucht. In regelmässiger Weise wechselt mit dem Atomgewicht die Wertigkeit d. h. die Verbindungsfähigkeit der Elemente. Von manchen Elementen kann sich ein Atom nur mit einem Atom eines anderen verbinden, während sich die Atome mancher Elemente mit zwei, drei und mehr Atomen anderer Elemente vereinigen können. Demgemäss unterscheiden wir ein-, zwei-, drei- und mehrwertige oder monovalente, bivalente u. s. w. Elemente.

Das Aequivalentgewicht d. h. der Teil des Atomgewichts, der durch ein Atomgewicht Wasserstoff gebunden wird, ist bei einwertigen Elementen natürlich gleich dem Atomgewicht, bei zweiwertigen gleich dem halben Atomgewicht. Die Wertigkeit eines Elementes wird also durch das Verhältnis des Atomgewichts zum Aequivalentgewicht gegeben. Die Bestimmung der Wertigkeit der Elemente geschieht durch Ermittelung der Zusammensetzung ihrer Wasserstoffverbindungen resp. ihrer Verbindungen mit Elementen, die dem Wasserstoff gleichwertig sind, wie Cl, Br, J.

Die Verbindungsfähigkeit der Elemente wechselt in ganz regelmässiger Weise mit dem Atomgewicht, wie folgende Zusammenstellung von Oxyden zeigt. Da das Sauerstoffatom zweiwertig ist, entspricht natürlich die doppelte Zahl der von einem Atom gebundenen Sauerstoffatome der Wertigkeit desselben. Durch die Nummer der Gruppe ist zugleich die Wertigkeit gegeben:

(Siehe umstehende Tabelle.)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1-wertig	2-wertig	3-wertig	4-wertig	5-wertig	6-wertig	7-wertig	8-wertig
$Li_2 O$	$Be_2 O_2$	$B_2 O_3$	$C_2 O_4$	$N_2 O_5$	—	—	—
$Na_2 O$	$Mg_2 O_2$	$Al_2 O_3$	$Si_2 O_4$	$P_2 O_5$	$S_2 O_6$	$Cl_2 O_7$	—
$K_2 O$	$Ca_2 O_2$	$Sc_2 O_3$	$Ti_2 O_4$	$V_2 O_5$	$Cr_2 O_6$	$Mn_2 O_7$	—
$Cu_2 O$	$Zn_2 O_2$	$Ga_2 O_3$	$Ge_2 O_4$	$As_2 O_5$	$Se_2 O_6$	$Br_2 O_7$	—
$Rb_2 O$	$Sr_2 O_2$	$Y_2 O_3$	$Zr_2 O_4$	$Nb_2 O_5$	$Mo_2 O_6$	—	$Ru_2 O_8$
$Ag_2 O$	$Cd_2 O_2$	$In_2 O_3$	$Sn_2 O_4$	$Sb_2 O_5$	$Te_2 O_6$	$J_2 O_7$	—
$Cs_2 O$	$Bo_2 O_2$	$La_2 O_3$	$Ce_2 O_4$	$Ta_2 O_5$	$W_2 O_6$	—	$Os_2 O_8$
$Au_2 O$	$Hg_2 O_2$	$Tl_2 O_3$	$Pb_2 O_4$	$Bi_2 O_5$	$U_2 O_6$	—	—

Die Elemente der Gruppen V, VI und VII zeigen dem Wasserstoff und den Metallen gegenüber nicht dieselbe Wertigkeit wie dem Sauerstoff gegenüber. Während die Wertigkeit hier in Bezug auf den Sauerstoff um je eine Einheit wächst, nimmt dieselbe dem Wasserstoff gegenüber um je eine Einheit ab, so dass also die Gruppe V 3wertige, VI zweiwertige und VII dem Wasserstoff gegenüber nur einwertige Elemente umfasst.

Eine ausnahmslose Gültigkeit dieser bisher erkannten Gesetzmässigkeiten ist überhaupt noch nicht erwiesen, die volle Berechtigung dieser Anordnungsweise heute aber allgemein anerkannt.

Besonders zwei Umstände haben dieselbe augenscheinlich dargethan. Etliche Elemente, wie Tellur, Indium und Lanthan liessen sich mit den früher gefundenen Atomgewichten nicht gut in das System einordnen. So war z. B. für Te früher das Atomgewicht 128 gefunden, während das periodische System einen zwischen 120,3 uud 126,86 (den Atomgewichten des und J) liegenden Wert verlangte. In der That ist,

wie neuere Untersuchungen ergaben, das Atomgewicht des Tellur 125. Ferner hatte Mendelejeff von einigen Elementen, wie Gallium und Scandium, als sie überhaupt noch nicht entdeckt waren, über ihre Eigenschaften einiges vorausgesagt nach ihrer Stellung, die sie im periodischen System einnehmen würden. Mit wenigen Abweichungen traf dies zu.

Chemische Verwandschaft oder Affinität.

Die Abhängigkeit des Verlaufes eines jeden chemischen Umsatzes von den verschiedenen Verhältnissen ist erst in verhältnismässig wenigen Fällen eingehender untersucht. Im wesentlichen kommt es natürlich auf die Qualität der reagierenden Stoffe an, doch übt auch die Quantität derselben wie der sich bildenden Umsetzungsprodukte, sowie deren Aggregatzustand und ihre physikalischen Eigenschaften einen wesentlichen Einfluss hierbei aus. Das Wesen der Kraft, die eine Vereinigung der verschiedenen Atome zu Verbindungen bewirkt, die *chemische Verwandtschaft* oder *Affinität*, wie wir sie nennen, ist uns unbekannt, nur ihre Wirkung und deren Abhängigkeit von anderen Grössen können wir erkennen. Die Affinität vermag nur dann eine Wirkung auszuüben, wenn die verschiedenen Moleküle in unendlich kleine Abstände voneinander gebracht werden. Sie äussert sich sowohl als eine verbindende, wie zersetzende Kraft; gewöhnlich verlaufen beide Prozesse nebeneinander, indem die Bildung neuer Verbindungen gleichzeitig mit der Zersetzung vorhandener erfolgt. Feste Körper wirken nur selten aufeinander ein; durch Verflüssigung

wie durch Lösen wird eine grössere Beweglichkeit der kleinsten Teilchen erreicht, und so eine Affinitätswirkung ermöglicht.

Chemischer Umsatz. — Einfacher Umsatz. Geschwindigkeit des Umsatzes. Zuckerinversion.

Bringen wir verschiedene reaktionsfähige Stoffe miteinander in innige Berührung, so tritt eine Reaktion ein. Hat dieselbe ihr Ende erreicht, so sagen wir, das chemische System befinde sich im Gleichgewicht. Der einfachste Fall ist offenbar der, dass ein einziger Stoff eine Umwandlung erleidet. Betrachten wir z. B. den Vorgang der Inversion des Rohrzuckers d. h. den Zerfall desselben unter dem Einfluss einer verdünnten Säure in Dextrose (Traubenzucker) und Laevulose (Fruchtzucker)

$$C_{12} H_{22} O_{11} + H_2 O = C_6 H_{12} O_6 + C_6 H_{12} O_6.$$

Die Säure erleidet keine Aenderung, und das Wasser ist bei diesem Prozess in so grosser Menge vorhanden, dass eine Aenderung derselben unberücksichtigt gelassen werden kann.

Die Zuckermenge, die in jedem Augenblicke umgesetzt wird, ist der noch vorhandenen nicht umgesetzten, also der Konzentration der Lösung proportional. Bezeichne:

A die ursprünglich vorhandene Zuckermenge,

t die seit dem Zusatz der Säure verflossene Zeit,

x die in dieser Zeit umgesetzte Zuckermenge, so gilt die Beziehung

$$K = \frac{1}{t} . \log \text{nat.} \frac{A}{A - x} .$$

Man hat die zu jeder Zeit noch unzersetzt vorhandene Menge Rohrzucker aus der Drehung der Polarisationsebene bestimmt und für die Grösse $\frac{1}{t} \cdot \log \text{nat.} \frac{A}{A - x}$ gut konstante Werte gefunden.

In gleicher Weise verlaufen andere Umsetzungen einzelner Stoffe z. B. der Zerfall des Methylacetats in verdünnter wässriger Lösung in Methylalkohol und Essigsäure bei Gegenwart von Säuren.

Etwas anders gestaltet sich der Umsatz, wenn zwei Stoffe eine Veränderung erleiden. Es gilt hier, dass *das Verhältnis der umgesetzten Menge zu der noch unzersetzt vorhandenen proportional der Zeit veränderlich ist.*

Wir wollen hierbei äquivalente Mengen der einzelnen Stoffe, also Quantitäten, die einander beim Umsatze ersetzen können, betrachten. Ein Beispiel eines derartigen Falles liefert die Verseifung des Essigesters durch Natronlauge in wässriger Lösung. Die in diesem Fall zu berechnende Konstante ist ebenso, wie die vorher erwähnte, nicht absolut konstant. Sie ändert sich bei der Zuckerinversion sowohl mit der Natur, wie mit der Menge der invertierenden Säure. Die Beobachtungen, die eine Prüfung dieser Beziehungen gestatten, sind, so wichtig sie sind, so selten ausgeführt.

Doppelter Umsatz. Umkehrbare Reaktionen.

Betrachten wir nun ein allgemeines chemisches System. Es bestehe aus n_1, n_2, n_3 u. s. w. Molekülen der einheitlichen Stoffe A_1, A_2, A_3, ... Die Zusammensetzung dieses Systems ist dann symbolisiert durch die Form

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + n_3 A_3 + \ldots\ldots$$

Beim Zusammentreten dieser einzelnen Stoffe trete eine Reaktion derart ein, dass sich n_1', n_2', n_3' ..... Moleküle der Stoffe A'_1, A'_2, A'_3 ..... bilden. Wir können dann die Reaktionsgleichung aufstellen

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots\ldots = n'_1 A'_1 + n'_2 A'_2 + \ldots\ldots$$

Wenn diese Stoffe bei einem gewissen Mengenverhältnis beliebig lange nebeneinander existieren können, ohne dass eine Umsetzung nach obiger Gleichung in dem einen oder im anderen Sinne eintritt, so sagen wir, die Stoffe befinden sich in Bezug auf obige Reaktion im Gleichgewicht. Wir reden von umkehrbaren oder reciproken Reaktionen, wenn diese Reaktionen in dem einen wie im anderen Sinne vor sich gehen können, wenn also die Produkte des Umsatzes den Reaktionsprozess wieder rückwärts durchmachen und in ihren Anfangszustand zurückkehren können.

Ein sehr gutes Beispiel für eine umkehrbare Reaktion bietet die Esterbildung, die eintritt, wenn ein Alkohol mit einer Säure zusammengebracht wird. Nimmt man etwa Essigsäure und Alkohol im Verhältnis ihrer Molekulargewichte, so tritt Esterbildung ein gemäss der Gleichung

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = C_2H_5\text{-}CH_3COO + H_2O,$$

solange bis $^2/_3$ der ganzen Masse diese Umwandlung erlitten haben.

Umgekehrt tritt, wenn wir Aethylacetat mit Wasser in Berührung bringen, eine Reaktion im umgekehrten Sinne der Gleichung d. h. Bildung von Alkohol und Essigsäure ein, bis wieder Gleichgewicht eintritt unter

denselben Bedingungen, wie oben. In beiden Fällen hat also das Endprodukt die Zusammensetzung

$$\frac{1}{3} \text{ Mol. } C_2H_5OH + \frac{1}{3} \text{ Mol. } CH_3COOH$$
$$+ \frac{2}{3} \text{ Mol. } C_2H_5\text{-}CH_3COO + \frac{2}{3} H_2O.$$

Man setzt in derartigen Gleichungen an Stelle des Gleichheitszeichens zwei entgegengesetzt gerichtete, übereinander stehende Pfeile $\rightleftarrows$, um die umkehrbare Reaktion zu kennzeichnen.

Gleichgewichtszustand. Gesetz der Massenwirkung.

Der Gleichgewichtszustand ist nun nicht dadurch charakterisiert, dass ein Umsatz überhaupt nicht mehr stattfindet, sondern vielmehr dadurch, dass ebensoviele Teilchen in derselben Zeit eine Umwandlung in der einen wie in der anderen Richtung erfahren. Diese Umsetzung wird natürlich um so häufiger stattfinden, je mehr Teilchen, die dazu fähig sind, vorhanden sein werden; je mehr Teilchen in einem bestimmten Raume vorhanden sind, um so häufiger wird der Umsatz stattfinden.

Betrachten wir ein homogenes System d. h. ein System, das physikalisch und chemisch in allen seinen Punkten von gleicher Beschaffenheit ist. Es bestehe aus lauter einzelnen Molekülen der Stoffe A_1, A_2, A'_1 und A'_2, die sich in einander umsetzen können, gemäss der Reaktionsgleichung

$$A_1 + A_2 \rightleftarrows A'_1 + A'_2.$$

Ein Gleichgewichtszustand wird sich herstellen, in welchem in der einen Richtung ein ebenso grosser Umsatz stattfindet, wie in der anderen. Wir wollen

die Anzahl der einzelnen Teilchen, die dieses Reaktionsgemisch bilden, mit p_1, p_2, p'_1 und p'_2 bezeichnen. Die Zusammensetzung desselben ist dann gegeben durch die Formel:

$$p_1 A_1 + p_2 A_2 + p'_1 A'_1 + p'_2 A'_2.$$

Unter der Voraussetzung, dass die Umsetzung proportional den Massen stattfindet, wird der Umsatz im Sinne der Gleichung von links nach rechts proportional dem Produkte $p_1 . p_2$, der umgekehrte, im Sinne der Gleichung von rechts nach links proportional dem Produkte $p'_1 . p'_2$ verlaufen.

Die Umsetzungen, die in der Zeiteinheit im einen oder anderen Sinne stattfinden, werden durch

$$K . p_1 . p_2 \text{ und } K' p'_1 . p'_2$$

dargestellt, worin K′ und K von der Natur der Stoffe und der Temperatur abhängige Konstanten bedeuten. Der Gleichgewichtszustand ist dadurch bedingt, dass

$$K . p_1 . p_2 = K' p'_1 p'_2$$

ist. Diese Gleichung enthält das Grundgesetz der chemischen Statik.

Wir können weder die Grösse $K p_1 . p_2$ d. h. die Geschwindigkeit des Umsatzes im einen Sinne der Reaktionsgleichung noch die entsprechende Geschwindigkeit $K' p'_1 p'_2$ beim Verlauf des Umsatzes in entgegengesetzter Richtung beobachten, sondern nur die Differenz dieser beiden Grössen messen d. h. diejenige Geschwindigkeit, mit welcher der chemische Umsatz dem Gleichgewicht zustrebt. Der in jedem Zeitmoment wirklich zu beobachtende Umsatz ist gleich dem Umsatz in dem einen Sinne vermindert um den in entgegengesetztem Sinne. Für die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes gilt daher die Gleichung:

$$V = K\, p_1\, p_2 - K'\, p'_1\, p'_2,$$

das Grundgesetz der chemischen Kinetik.

Schreiben wir unsere erste Gleichung:

$$K \cdot p_1 \cdot p_2 = K' \cdot p'_1 \cdot p'_2$$ in der Form

$$\frac{p'_2}{p_2} = \frac{K}{K'} \cdot \frac{p_1}{p'_1} = \varkappa \cdot \frac{p_1}{p'_1},$$

indem wir für $\frac{K}{K'}$ den Wert $\varkappa$ einsetzen, so können wir dieses Gesetz, wenn wir $\frac{p_1}{p'_1}$ und $\frac{p_2}{p'_2}$ als die Umsetzungsquotienten bezeichnen, so aussprechen:

Im Gleichgewichtszustande stehen die Umsetzungsquotienten in einem konstanten Verhältnis zu einander.

Die schon erwähnte umkehrbare Reaktion der Esterbildung gestattet eine gute, experimentelle Prüfung dieses Guldberg-Waage'schen Gesetzes der Massenwirkung.

Experimentelle Prüfung des Gesetzes der Massenwirkung.

Wird ein beliebiger Alkohol mit einer organischen Säure zusammengebracht, so tritt Esterbildung ein, eine mit der Neutralisation einer Säure durch eine Basis vergleichbare Reaktion. Durch titrimetrische Bestimmung der vorhandenen Säuremenge lässt sich der Grad der Umsetzung zu den verschiedenen Zeiten ermitteln. Die Zusammensetzung des Gemisches, das sich bei Einwirkung äquivalenter Mengen nach Herstellung des Gleichgewichtes gebildet hat, ist kurz vorher erwähnt worden.

Wir wollen nun aber eine Grammmolekel Essigsäure mit m Grammmolekeln Alkohol und n Gramm-

molekeln Wasser zusammenbringen. Ist der Gleichgewichtszustand hergestellt, so mögen x Grammmolekeln Essigsäure und natürlich ebensoviele Alkohol umgesetzt sein. Dann ist in unserer Gleichung

$$K \cdot p_1 \cdot p_2 = K' p'_1 p'_2$$

$$p_1 = (1 - x), \ p_2 = m - x, \ p'_1 = x, \ p'_2 = n + x \quad ;$$

und es besteht die Beziehung

$$K (1 - x) (m - x) = K' (n + x) x,$$

worin K der Geschwindigkeit entspricht, mit der sich Säure und Alkohol, K' derjenigen, mit der sich Ester und Wasser vereinigen.

Aus dem zuerst erwähnten Fall, in dem $m = 1$, $n = 0$ war, ergab sich $x = {}^2/_3$. Setzt man diese Werte ein, so ergiebt sich $K = 4 K'$ resp. $\varkappa = \frac{K}{K'} = 4$.

Setzt man diesen Wert in die allgemeine Gleichung ein und löst man dieselbe nach x auf, so erhält man die gebildete Menge Ester. Mischt man nur Säure und Alkohol ohne Zusatz von Wasser, so wird n gleich 0, und in diesem Fall ergiebt sich

$$x = \frac{2}{3} \left(m + 1 - \sqrt{m^2 - m + 1}\right).$$

Nach dieser Formel konnte man die gebildete Estermenge berechnen, wenn beliebige Molekulargewichte Alkohol und Säure miteinander gemischt wurden, und x in den einzelnen Fällen experimentell bestimmen. Es hat sich eine gute Uebereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte ergeben, die auch bestehen blieb, wenn von vornherein geringe Mengen Wasser oder Ester zugesetzt wurden. Der Wert der

Gleichgewichtskonstanten $\left(\varkappa = \frac{K}{K'}\right)$ ist für organische Säuren und Alkohole von analoger Atomverkettung in engeren Grenzen ziemlich gleich.

Gleichgewicht zwischen einem festen Körper und einem Lösungsmittel.

Bedeutend einfacher gestalten sich die Gleichgewichtsbedingungen, wenn wir ein heterogenes System haben, das aus zwei nicht mischbaren Stoffen besteht, z. B. einem festen und einem flüssigen. In diesem Falle ist die wirksame Menge des festen Stoffes unabhängig von seiner Menge, der Wert derselben in der Gleichgewichtsgleichung also gleich einer Konstanten zu setzen.

Die Gleichgewichtsgleichung besagt dann, dass bei Berührung eines festen Körpers mit einer Flüssigkeit Gleichgewicht nur bestehen kann, wenn eine ganz bestimmte wirksame Menge in der Flüssigkeit vorhanden ist.

Dissociationserscheinungen.

Bei den Dissociationsvorgängen ist der Gleichgewichtszustand insofern durch einfache Beziehungen charakterisiert, als es sich im allgemeinen um den Zerfall eines einzelnen Moleküls handelt, also um einen Vorgang, den wir durch folgende Reaktionsgleichung symbolisieren können:

$$A = n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots$$

A bezeichnet das dissociierte Molekül, A_1 und A_2 die Dissociationsprodukte. Der Partialdruck jenes sei p, p_1 und p_2 diejenigen der Dissociationsprodukte.

Der Gleichgewichtszustand ist bestimmt durch die Beziehung $\varkappa = \frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2}}{p}$, wo $\varkappa$ die sogenannte Dissociationskonstante bedeutet.

Aenderung des Gleichgewichtszustandes mit Temperatur- und Druckänderungen.

Bei höherer Temperatur erreicht ein chemisches System den Gleichgewichtszustand viel schneller als bei niederer. Was aber die Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichtszustandes von der Temperatur und dem Druck anbetrifft, so sind hier am wichtigsten folgende beiden Gesetzmässigkeiten, die allgemeine Gültigkeit besitzen.

Wird ein chemisches System bei konstantem Volum erwärmt, so findet eine Aenderung des Gleichgewichtszustandes in dem Sinne statt, dass die eintretende Reaktion unter Wärmeabsorption verläuft.

Analog ist der Einfluss des Druckes auf den Gleichgewichtszustand.

Wird ein chemisches System bei konstanter Temperatur komprimiert, so findet eine Aenderung des Gleichgewichtszustandes in dem Sinne statt, dass die eintretende Reaktion unter Volumverminderung verläuft. Man kann diese beiden Sätze zusammen fassen und so aussprechen:

Aendert man in einem (im Gleichgewicht befindlichen) chemischen System einen der Faktoren des Gleichgewichts so, dass das System einem neuen Gleichgewichtszustand zustrebt, so ändern sich die anderen korrelativen Faktoren in entgegengesetztem Sinne.

Affinitätskoëfficienten.
Bestimmung der Affinitätskoëfficienten.

Unter den chemischen Reaktionen ist von besonderer Wichtigkeit der Vorgang der Salzbildung, der Neutralisation von Base und Säure. Dass man früher glaubte, in den hierbei auftretenden Wärmetönungen ein Mass der chemischen Verwandtschaft zu erhalten, wird in der Thermochemie näher besprochen.

Diese und andere Untersuchungen liessen erkennen, dass die Wirkungen der chemischen Verwandtschaft durch bestimmte, den wirkenden Stoffen eigentümliche, von der Natur des Vorgangs unabhängige Koëfficienten bedingt seien, ohne aber die Umstände, welche die Reaktionsfähigkeit der Säuren und Basen bedingen, aufzuklären. Für diese Frage erwies sich das Studium elektrochemischer Beziehungen der verschiedenen Stoffe, wie wir später sehen werden, fruchtbar.

Elektrische Leitfähigkeitsmessungen*) haben zu dem Resultat geführt, dass die Zahlenwerte für dieselben mit denjenigen für die Reaktionsfähigkeit eine gute zahlenmässige Uebereinstimmung zeigten. Der Affinitätskoëfficient wird durch die Zahl der dissocierten Jonen gemessen, und da die Leitfähigkeit einer Lösung ebenfalls durch die freien Jonen bedingt ist, so geben die Leitfähigkeitsmessungen ein Mass für die Affinitätskoëfficienten. Die Abhängigkeit des Dissociationsgrades von der Verdünnung soll nach Ostwald gegeben sein durch die Formel

*) Vgl. hierzu Kapitel: Elektrochemie.

$$\frac{(\lambda_v / \lambda_\infty)^2}{v \cdot (1 - \lambda_v / \lambda_\infty)} = K,$$

worin K eine von der Natur des Stoffes abhängige Konstante, zugleich das gesuchte Mass der chemischen Verwandtschaft ist.

An einer grossen Zahl organischer Säuren ist diese Formel von Ostwald geprüft worden, und haben die Resultate eine gute Uebereinstimmung mit derselben ergeben. Dass viele Stoffe diese Gesetzmässigkeit nicht erkennen lassen, wird in der Elektrochemie erwähnt.

Abhängigkeit der Affinitätskoëfficienten von der Natur und Konstitution der Stoffe.

Einige Beziehungen über die Abhängigkeit der Konstanten K von der Konstitution und Zusammensetzung bei organischen Säuren seien, da sich diese Konstanten als von der Konstitution in hohem Grade abhängig erwiesen haben, hier angeführt.

Je nach der Stellung, die ein Atom im Molekül einnimmt, ist die Wirkung desselben verschieden. So lassen z. B. die hydroxylierten Propionsäuren erkennen, wie die Wirkung der einzelnen Elemente auf die Affinitätseigenschaften von ihrer Stellung abhängt. Während das in der α-Stellung eingetretene Hydroxyl den Wert der Konstanten der Propionsäure verzehnfacht, wirkt derselbe Substituent von der β-Stellung aus nur etwa verdoppelnd.

Der Einfluss der Stellung kann sogar so gross sein, dass das Vorzeichen der Aenderung, die ein und derselbe Substituent ausübt, mit derselben wechselt. Tritt nämlich ein Hydroxyl in die Benzoë-

säure ein, so wächst die Konstante, wenn es in die Orthostellung tritt, auf den 17fachen Wert etwa, dieselbe wird aber um die Hälfte ihres Wertes vermindert, wenn das Hydroxyl in die Para-Stellung tritt.

Was den Einfluss der Natur des Substituenten betrifft, so wird z. B. durch Ersatz von Wasserstoff der Essigsäure durch Hydroxyl die Säure verstärkt, der Wert der Konstanten wächst. Die zweifach hydroxylierten Benzoësäuren zeigen, dass die Affinitätskonstanten mehrfach substituierter Säuren angenähert als Produkte der den einzelnen Substituenten zukommenden Faktoren erscheinen. Ueberhaupt stellt sich im allgemeinen die Affinitätskonstante der Säuren als ein Produkt dar, dessen Faktoren durch die Natur und Stellung der Elementaratome gegeben sind, aus denen sich die Säure zusammensetzt. Aendern sich analoge Stoffe in analoger Weise, so ändern sich nämlich die Konstanten in gleichem Verhältnis.

Thermochemie.

Geschichtliches.

Robert Boyle, der Begründer unserer heutigen Ansicht über die Grundstoffe, war wohl der erste, der sich mit thermochemischen Untersuchungen befasste. Er machte gegen die von Paracelsus vertretene Ansicht, dass sich die Grundbestandteile der Körper durch Anwendung von Feuer sicher erkennen liessen, energisch Front. Er wusste schon, dass Körper bei der Verbrennung eine Gewichtsvermehrung erfahren. Hieraus

musste auf eine sich dabei abspielende Vereinigung mit anderen Stoffen geschlossen werden. Im Zusammenhang mit physikalischen Arbeiten beschäftigte er sich lebhaft mit der Untersuchung der Luft und ihrer Veränderung, namentlich beim Verbrennungs- und Atmungsprozess.

Im Verfolg der Boyle'schen Ideen zeigte Majow, dass die atmosphärische Luft bei der Verbrennung eines Körpers einen ihrer Bestandteile abgiebt, den er spiritus igno aerëus nannte. Lavoisier bewies dann, dass der Sauerstoff der Luft die Verbrennung unterhalte, indem er sich mit dem verbrennenden Körper vereinige, und stellte hiermit den Hauptsatz der heute gültigen Verbrennungstheorie auf. Hatte er so die Vorbedingung für die Entstehung einer messenden Thermochemie erfüllt, nämlich die sachgemässe Erklärung der Verbrennungsvorgänge gegeben, so war er es auch, der thermochemische Messungen zuerst quantitativ durchführte. Gemeinschaftlich mit Laplace führte er Messungen von Verbrennungswärmen aus, speziell suchte er die von tierischen Organismen produzierten Wärmemengen zu messen. Ein Grundgesetz, ein Spezialfall des Gesetzes von der Erhaltung der Kraft, ist schon von ihm aufgestellt, nämlich dass zur Zerlegung einer Verbindung ebensoviel Wärme erforderlich sei, als bei ihrer Bildung aus den Elementen frei werde. Um auch die nach aussen bei Wärmemessungen abgegebene Wärmemenge zu kennen, war die Kenntnis der spezifischen Wärmen der erwärmten Stoffe notwendig.

Die Lösung dieser Aufgabe, wie auch die systematische Anwendung unseres heutigen Wärmemasses, der Kalorie, ist das Verdienst von Hess. Auch stellte er das wichtige

Princip von der „Konstanz der Wärmesummen“,

die Hauptgrundlage der heutigen Thermochemie, auf. Er selbst hat es mit folgenden Worten gegeben:

„*Wenn eine Verbindung stattfindet, so ist die entwickelte Wärmemenge konstant, es mag die Verbindung direkt oder indirekt und zu wiederholten Malen geschehen.*“

Das heisst also, die einem chemischen Vorgange entsprechende Wärmeentwicklung ist stets dieselbe, mag nun der Vorgang auf einmal oder in beliebig vielen und beliebig getrennten Abteilungen verlaufen.

Auf chemische Prozesse ist die mechanische Wärmetheorie zuerst von Julius Thomsen angewandt worden. Wichtige Prozesse, wie den Verbrennungsvorgang, Oxydation, Reduktion und die Salzbildung hat er in den Kreis seiner Betrachtungen gezogen. Auch in der Verbesserung und Verfeinerung thermochemischer Methoden hat er viel geleistet, ebenso wie Berthelot, Horstmann, Stohmann und andere.

Thermochemische Reaktionsgleichungen.

Eine der ersten chemischen Thatsachen, die dem Anfänger im Studium experimentell vor Augen geführt wird, ist die Zersetzung des Wassers durch metallisches Kalium oder Natrium unter Entwicklung von freiem Wasserstoff. Ist er schon in die symbolische Sprache

des Chemikers eingeweiht, so wird ihm dies versinnbildlicht durch die kurze Gleichung:

$$K_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2.$$

Die Fällung von Chlorsilber mit Salzsäure aus einer Silbernitratlösung wird symbolisiert durch die Formel

$$HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3.$$

Gleichungen im wahren Sinne des Wortes sind dies nicht. Mit dem Gesetz von der Erhaltung der Materie stimmen sie wohl überein, sie verstossen aber gegen das Gesetz von der Erhaltung der Kraft. Eine Grammmolekel HCl mit einer Grammmolekel $AgNO_3$ zusammengebracht ergiebt eine Grammmolekel $AgCl$ und eine solche HNO_3. Wir haben auf jeder der beiden Seiten der Gleichung ein Atomgewicht H, eines Ag, eines Cl, eines N und drei O. An Materie ist weder etwas fortgegangen, noch etwas hinzugekommen. In Bezug auf die Masse allein ist die Formel gültig.

Für ihre Allgemeingültigkeit ist es aber Bedingung, dass neben den Summen der Massen auch die Summen der einzelnen Energieteile auf beiden Seiten der Gleichung dieselben sind.

Wir unterscheiden ja verschiedene Energiearten, die ineinander verwandelt werden können. Die Messung der chemischen Energie in Wärmemass ist die Hauptaufgabe der Thermochemie. Die Spezialisierung des Gesetzes von der Erhaltung der Kraft auf die Vorgänge, welche Wärme erzeugen oder solche absorbieren, ergab den ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

I. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

Sagt das Gesetz von der Erhaltung der Kraft aus, dass keine Energie geschaffen werden, keine Energie verloren gehen kann, so ist der Inhalt des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie der: Wärmeenergie und mechanische Energie sind äquivalent.

Die Aenderung der inneren Energie um die abgegebene oder aufgenommene Wärmemenge Q ist gleich der geleisteten äusseren Arbeit:

$$U - Q = A.$$

Solange es sich nur um Reaktionen handelt, bei denen keine Gase auftreten, ist die bei den chemischen Reaktionen geleistete äussere Arbeit so gering, dass sie in den Versuchsfehlern verschwindet. Man kann daher in diesen Fällen das Glied A unserer Gleichung fortlassen, so dass dieselbe die Form annimmt: $U = Q = U_1 - U_2$, wo zugleich die Energieänderung U durch die Differenz von Energie im Anfangszustand (U_1) und Energie im Endzustand (U_2) ersetzt ist.

Die bei einer Reaktion frei werdende, entwickelte Wärmemenge pflegt man positiv zu rechnen, dabei aber absorbierte, der Umgebung entzogene Wärme negativ.

Die Energie der durch eine chemische Reaktion gebildeten Stoffe ist also um den Betrag der frei gewordenen Wärmemenge geringer als die Energie der Stoffe vor der Reaktion. Es ist $U_2 = U_1 - Q$, wobei alle drei Grössen an sich positive Werte haben.

Für die absolute Gültigkeit der Gleichung

$$HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3$$

wäre erforderlich, dass auch obiges Gesetz darin seinen Ausdruck findet. Eine diesbezügliche Prüfung ist ein-

fach. Wir brauchen nur die chemischen Energieen des HCl und des $AgNO_3$ einerseits, andrerseits die des $AgCl$ und des HNO_3 in Wärmeenergie umzuwandeln. Sind die beiderseitigen Summen der Bildungswärmen gleich, so genügt die Gleichung allen Anforderungen.

Die Bildungswärme der Salzsäure ist gleich 393 K, die des Silbernitrats gleich 233 K, während Chlorsilber die Bildungswärme 294 K und Salpetersäure eine solche von 491 K haben. Ersetzen wir jetzt die Formeln dieser Verbindungen durch ihre Bildungswärmen unter Umkehrung der Vorzeichen derselben, so nimmt die Gleichung die Form an:

$$-393 + (-233) = -294 + (-491) \quad \text{oder} \quad 159 = 0$$

Als Energiegleichung thut unsere Gleichung ihre Schuldigkeit nicht. Sie giebt zwar qualitativ die Natur und quantitativ die relativen Atomgewichte der einzelnen Stoffe vor und nach der Reaktion an, auf die gesamte innere Energie der in Aktion tretenden Körper aber nimmt sie keinen Bezug. An Stelle dieser Gleichung setzt daher die Thermochemie folgende:

$$HCl\,aq + AgNO_3\,aq = AgCl + HNO_3\,aq + 159\text{ K}.$$

An Stelle der chemischen Formeln wurden soeben ihre Bildungswärmen substituiert, aber mit umgekehrtem Vorzeichen. Man muss beachten, dass die frei werdende Wärmemenge positiv gerechnet wird.

Die Bildungswärme des Wassers ist gleich 684 K, das heisst also bei Bildung des Wassers aus seinen Elementen werden 684 Kalorien frei. Die betreffende Gleichung schreiben wir $2H + O = H_2O + 684$ K.

Setzen wir die Energie der Elemente gleich Null, so haben wir:

$$0 = H_2O + 684\,K \text{ oder } H_2O = -684\,K$$

und in — 684 den bei thermochemischen Rechnungen für H_2O zu substituierenden Wert.

Einige Thermochemiker schreiben daher die Reaktionsgleichungen in der Form:

$$H_2 + O - H_2O = 684\,K.$$

$$K + H_2O\,aq - KOH\,aq - H = 481\,K,$$

die für thermochemische Rechnungen unzweifelhaft sehr bequem ist.

Kalorie.

Was versteht man nun unter einer Kalorie? Gewöhnlich definiert man die Einheit der Wärmemenge, die Kalorie, als diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Masseneinheit reinen destillierten Wassers um 1° zu erwärmen. Da aber die spezifische Wärme für die verschiedenen Temperaturen verschieden ist, so bedarf es noch einer näheren Angabe der Temperatur. Da die bisherigen Messungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden, so haben wir eine ganze Reihe von Kalorien. Die wichtigsten sind:

1) die Nullpunktskalorie gleich der Wärmemenge, die 1 g Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen vermag;

2) die Wärme-Kalorie von 15° auf 16°;

3) die mittlere Kalorie gleich dem hundertsten Teil der Wärmemenge, die 1 g Wasser zugeführt werden muss, um es von 0° auf 100° zu erwärmen.

Für thermochemische Daten sind sie zu klein. Es werden gewöhnlich an Stelle von 1) und 2) die tausendmal grösseren angewandt, also die zur Erwärmung von

1 kg Wasser um 1° erforderlichen Wärmemengen. Von Ostwald und früher von Wüllner ist vorgeschlagen, thermochemisch allgemein die Wärmemenge, welche 1 g Wasser von 0° auf 100° zu erwärmen vermag, als Kalorie zu wählen. Dies ist der hundertfache Wert der unter 3) aufgeführten Kalorie. Diese mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° lässt sich einerseits bei weitem schärfer bestimmen als die wahre spezifische Wärme bei 0°, andrerseits lassen sich durch sie thermochemische Daten in bequemeren Ziffern darstellen. In dieser Darstellung ist daher durchweg diese Kalorie, also die Wärmemenge gewählt, welche 1 g Wasser von 0° auf 100° C erwärmen kann. Es ist üblich dieselbe, wie es schon geschehen, mit „K“ zu bezeichnen. Die kleineren unter 1) und 2) angeführten Kalorien bezeichnet man gewöhnlich mit cal., ihre tausendmal grösseren Werte mit Cal.

Temperaturzählung. Wärmetönung.

Wir zählen die Temperaturgrade von einem beliebig gewählten Ausgangspunkt ab, dem Schmelzpunkt des Eises, und rechnen von dort ab aufwärts und abwärts, positive und negative Grade. Es hat eigentlich keinen Sinn, von negativen Temperaturen zu sprechen. Wissenschaftlich haben wir daher neben dieser Zählung, wie schon erwähnt, eine andere von dem absoluten Nullpunkt*) ausgehende, nämlich von — 273 Grad ab nach der allgemein bekannten Zählung.

Welches sind nun die Wärmeänderungen, die den chemischen Umsatz begleiten?

*) Vgl. hierzu Kapitel: Allgemeine Chemie, p. 20.

Bei fast jedem chemischen Prozesse wird entweder Wärme verbraucht, oder es wird Wärme frei. Jeder chemische Umsatz ist von einer Wärmetönung begleitet. Dieser Name wird nach J. Thomsen's Vorschlag angewandt, um sowohl Wärmeentwicklung wie Wärmeabsorption als Ursache oder als Folge chemischen Umsatzes zu bezeichnen.

Endothermische und exothermische Reaktionen.

Je nachdem Wärme entwickelt d. h. nach aussen abgegeben oder absorbiert, also der äusseren Umgebung entzogen wird, unterscheidet man exothermische und endothermische Reaktionen. Erstere bezeichnet man auch als solche mit positiver, letztere als solche mit negativer Wärmetönung.

Wärmemass der äusseren Arbeit.

Bei der Erwähnung des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie war gesagt: „Solange es sich um Reaktionen handelt, bei denen keine Gase auftreten, ist die bei den chemischen Reaktionen geleistete Arbeit so gering, dass sie in den Versuchsfehlern verschwindet.“ Treten aber Gase auf, so muss die bei Leistung der äusseren Arbeit verbrauchte Wärmemenge in Betracht gezogen werden. Haben wir wieder die Gleichung

$$H_2 + O - H_2O = 684 \text{ K},$$

so sind beide in Reaktion tretenden Stoffe Gase. Die bei Leistung der äusseren Arbeit entwickelte Wärmemenge ist zu berücksichtigen. Es vereinigen sich 1 Grammmolekulargewicht (also 2 g) H_2 und $^1/_2$ Grammmolekulargewicht (also 16 g) O zu 1 Grammmolekular-

gewicht (also 18 g) H_2O. Bei der Vereinigung zu flüssigem Wasser entsteht eine Wassermenge von sehr geringem Volum, es verschwinden hierbei aber $1^1/_2$ Grammmolekeln Gase. Hierbei leistet der Atmosphärendruck eine Arbeit, die in Wärmemass mit der durch Umsatz hervorgerufenen Wärmeentwicklung mitgemessen wird d. h. die bei der sich abspielenden Reaktion gemessene Wärmetönung rührt zum grössten Teile her von der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff, zu einem kleinen Teil aber von der beim Verschwinden der Gase vom Atmosphärendruck geleisteten Arbeit.

Ein Grammmolekül eines beliebigen Gases nimmt bei 0^0 22,35 Liter ein, bei der absoluten Temperatur T somit

$$\frac{22{,}35\ T}{273} \text{ oder } 0{,}08187\ T \text{ Liter.}$$

Verschwindet eine Grammmolekel eines Gases bei einer chemischen Reaktion, so leistet der Atmosphärendruck dabei eine Arbeit von 0,08187 Literatmosphären. Dieselbe äussere Arbeit wird gegen den Atmosphärendruck geleistet, wenn eine Grammmolekel Gas entwickelt wird. Wenn ein Liter Gas entwickelt wird, wirkt dieses dem Atmosphärendruck um die Länge von 10 cm (Kante des Würfels, dessen Volum 1 Liter) entgegen. Dem Atmosphärendruck gleich ist derjenige einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe. Da das spezifische Gewicht des Quecksilbers 13,596, die Grundfläche des Würfels von 1 Liter Inhalt 100 qcm ist, beträgt der Druck einer Atmosphäre für 100 qcm

$$100 \times 76 \times 13{,}596 = 103\,330 \text{ g Gewicht.}$$

Wir setzen jetzt die bei Entwicklung eines Liters freien Gases zu leistende Arbeit

$$= 0{,}08187 \,.\, 103\,330 \,.\, 10\ \mathrm{T} = 84\,600\ \mathrm{T.\ cm.\ g.}$$

Es kommt aber hier auf die dieser Arbeitsleistung aequivalente Wärmemenge an d. h. auf die Wärmemenge, welche man durch diese Arbeitsleistung hervorrufen könnte. Wir müssen daher unseren Ausdruck durch das mechanische Wärmeaequivalent (427,50 g cal.) dividieren und erhalten die Wärmemenge

$$\frac{84600\ \mathrm{T.\ g}}{42750}\ \mathrm{cal.\ oder}\ \frac{1{,}98\ \mathrm{T}}{100}\ \mathrm{K} = 0{,}0198\ \mathrm{T.\ K}$$

oder gekürzt 0,02 . T. K.

Spielt sich der Umsatz bei 27° C. ab, so ist T gleich 273 + 27 oder 300°. Die bei der Wasserbildung geleistete äussere Arbeit, in Wärmemass gemessen, also

$$0{,}02.\ (300).\ 1{,}5\ \mathrm{K} = 9{,}0\ \mathrm{K},$$

da $1\frac{1}{2}$ Grammmolekeln Gase verschwunden sind. Diese Wärmemenge ist nicht frei geworden **durch** den chemischen Prozess, sondern **bei** dem chemischen Prozess. Sie ist, wie man sagt, dem System von aussen zugeführt, die Folge eines sekundären Vorganges, der mit der chemischen Umsetzung verknüpft ist. Sie ist daher, will man allein die durch den chemischen Prozess an sich hervorgebrachte Wärmemenge erhalten, von der gemessenen Wärmemenge abzuziehen. Das Endresultat der thermochemischen Reaktion bei der Wasserbildung giebt also die Gleichung

$$H_2 + O - H_2O = 684 - 9 = 675\ \mathrm{K}.$$

Wird bei einer Reaktion Gas in Freiheit gesetzt, so ist die für diese Arbeitsleistung berechnete Wärme-

menge zu der gemessenen zu addieren. Die äussere Arbeit wird ja durch Verbrauch von Wärme, die durch den chemischen Prozess entwickelt wird, geleistet.

Haben wir z. B. Knallquecksilber ($C_2\,Hg\,N_2\,O_2$), und lassen wir dieses explodieren, so zersetzt es sich gemäss folgender Gleichung:

$$C_2\,N_2\,O_2\,Hg = Hg + N_2 + 2\,CO + 1160\,K.$$

Hierbei sind drei Grammmolekulargewichte Gase in Freiheit gesetzt, nämlich eines Stickstoff und zwei Kohlenoxyd. Wir haben also noch 3.0,02 T. K zu den 1160 K zu addieren. T sei gleich 290°, dann erhalten wir

$$1160\,K + 290 \,.\, 0{,}02 \,.\, 3\,K = 1177{,}4\,K$$

und können die ursprüngliche Gleichung schreiben:

$$C_2\,N_2\,O_3\,Hg = Hg + N_2 + 2\,CO + 1177{,}4\,K.$$

In dem folgenden Teil sind nun die Wärmetönungen so angegeben, wie sie direkt gemessen wurden. Es ist also in den einzelnen Fällen die auf die äussere Arbeit entfallende Wärmemenge nicht speziell berechnet worden und addiert, wenn Gase frei geworden resp. subtrahiert, wenn Gase verschwunden sind. Die Berücksichtigung dieser sekundären Vorgänge ist ja, wie die Beispiele eben zeigten, einfach. Die einzelnen Werte sind, wenn nötig, sehr leicht daraufhin umzurechnen, sofern man weiss, welche Stoffe vor oder nach der Reaktion als Gase auftreten.

Thermochemische Schreibweise.

Nach Ostwalds Vorschlag pflegt man daher die thermochemischen Formeln so zu schreiben, dass sie die Aggregatzustände der einzelnen Stoffe kennzeichnen.

Während durch gewöhnliche Buchstaben Flüssigkeiten bezeichnet werden, sollen feste Körper durch Balkenschrift, gasförmige durch Kursivschrift symbolisiert werden. Ein der chemischen Formel angehängtes aq bedeutet, dass sich der Körper in viel Wasser gelöst befindet. Diese Schreibweise ist in den vorhergehenden Gleichungen schon angewandt. Die Gleichung

$$\mathbf{Zn_2} + 4\,\mathrm{H\,Cl\,aq} = 2\,\mathrm{Zn\,Cl_2\,aq} + 2\,H_2 + 684\ \mathrm{K}$$

besagt, dass eine Grammmolekel (130,76 g) festen, metallischen Zinks in Berührung mit 4 Grammmolekeln (4 × 36,5 = 146 g) Salzsäure in wässriger Lösung 2 Grammmolekeln gelösten Zinkchlorids (= 2 × 136,38 = 272,76 g) und 2 Grammmolekeln gasförmigen Wasserstoffs (= 4 g) liefert. Die hierbei auftretende Wärmetönung giebt gemessen 684 K.

Diese Gleichungen gelten im allgemeinen für Zimmertemperaturen, also etwa für 15—20° Celsius. Die Energie eines Stoffes hängt ja ausser von seiner Zusammensetzung auch von dem Zustande ab, in dem er sich befindet, also von seiner Temperatur. 130,76 g Zink enthalten bei 100° natürlich mehr Energie als etwa bei 18°. Zink von 18° kann man ja nur durch Zuführen von Wärmeenergie in solches von 100° umwandeln. Dieser grössere Energiegehalt hängt von der spezifischen Wärme des Stoffes ab. Je grösser diese ist, je mehr Wärme muss ihm zugeführt werden, um ihn um eine bestimmte Anzahl Grade zu erwärmen. Für Zink ist die spezifische Wärme 0,094. 130,76 g Zink enthalten bei 100° also

$$130{,}76 \,.\, 100 \,.\, 0{,}094 \text{ cal.} = 12{,}29 \text{ K}$$

mehr als bei 0° oder $12{,}29 \dfrac{100-20}{100} = 9{,}832$ K

Energie mehr als bei 20°.

Betreffen die Formeln nicht Zimmertemperatur, so wird die Temperatur des Stoffes besonders angegeben. Man fügt der Formel als unteren Index die Zahl hinzu, welche die Temparatur des Stoffes angiebt. $\mathbf{Zn}_{(100)}$ heisst, dass die Temperatur des Zinks 100° ist. Diesen Wert kann man ersetzen durch den $\mathbf{Zn}_{(20)}$ + 4,916 K; denn wir sahen ja, dass

$$\mathbf{Zn}_{2\,(100)} = \mathbf{Zn}_{2\,(20)} + 9{,}832 \text{ K war.}$$

Ebenso bedeutet

$$H_2O_{(0)} = \mathbf{H_2O}_{(0)} + 14{,}4 \text{ K bezüglich}$$
$$H_2O_{(100)} = \mathit{H_2O}_{(100)} - 96{,}7 \text{ K,}$$

dass bei Umwandlung eines Grammmolekulargewichtes flüssigen Wassers von 0° in Eis von 0° resp. flüssigen Wassers von 100° in Wasserdampf von 100° 14,4 K frei bezüglich 96,7 K absorbiert werden. Diese Zahlen geben die latente Schmelzwärme resp. die latente Verdampfungswärme des Wassers. Die erste Gleichung besagt: 18 g Wasser von 0° enthalten 14,4 K Wärmeenergie mehr wie 18 g Eis von 0°, die zweite: 18 g Wasser von 100° enthalten 96,7 K Wärmeenergie weniger als 18 g Wasserdampf von 100°.

Leider wird diese Schreibweise nicht von allen Thermochemikern angewandt, wir haben hier dieselbe Mannigfaltigkeit zu beklagen wie bei den verschiedenen Kalorien. Thomsens Schreibweise, die auch von Nernst häufig angewandt wird, besteht darin, dass diejenigen Stoffe, deren chemische Wechselwirkung gegeben wird,

durch ein Komma getrennt, in Klammern eingeschlossen gleich dem entsprechenden Zahlenwert in Kalorien gesetzt werden. So bedeutet bei ihm

$$(H\,J\,aq, O^3) = 42626 \text{ cal.},$$

dass die Oxydation von Jódwasserstoff in verdünnter wässriger Lösung von einer Wärmeentwicklung von 42626 (kleinen) Kalorien begleitet ist. Da er das Produkt der Reaktion nicht angiebt, kommen auch Fälle vor, die nicht unzweideutig zu lösen sind.

Nunmehr ist die naturgemässe Frage die: Wie gelangt man zu derartigen Gleichungen? Welches sind die Methoden thermochemischer Messungen?

Eiskalorimeter von Bunsen.

Die ersten messenden Untersuchungen erstreckten sich auf die Verbrennungserscheinungen. Lavoisier und Laplace suchten schon Verbrennungswärmen zu bestimmen, indem sie die zu untersuchenden Stoffe unter Zuleitung von Sauerstoff vollständig zu verbrennen strebten. Doch hat das Eiskalorimeter dieser Forscher nur noch historisches Interesse. An dessen Stelle ist das Bunsen'sche Eiskalorimeter getreten. Bei demselben wird die entwickelte Wärmemenge aus der Menge Eis, die sie zu schmelzen vermag, berechnet. Wie viel Eis geschmolzen ist, kann man direkt bestimmen durch Beobachtung der Volumabnahme des im Kalorimeter befindlichen Gemisches von Eis und Wasser.

Verbrennungskalorimeter.

Mehr Anwendung hat zur Ausführung langsamer Verbrennungen das Verbrennungskalorimeter ge-

funden. Von Davy und Rumford ist es erdacht, von Favre und Silbermann vervollkommnet worden. Es besteht aus einer einfachen Verbrennungskammer. Bei Thomsen besteht dieselbe aus Platin, Berthelot hat eine gläserne, um den Verbrennungsvorgang beobachten zu können.

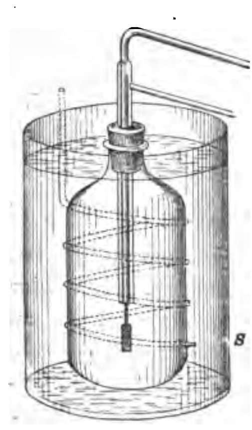


Fig. 11.

Figur 11 zeigt eine solche Verbrennungskammer für Gase. Durch den Stopfen gehen 2 konzentrische Röhren; die eine dient zur Zuleitung des zu verbrennenden Gases, durch die andere tritt der dazu nötige Sauerstoff ein. Am unteren Ende befindet sich ein dünnes Platinblech. Man lässt die Gase in Luft austreten, entzündet sie und setzt dann den Stopfen mit den Röhren in die Verbrennungskammer ein. An der Stelle S ist ein Schlangenrohr angesetzt, das sich in vielen Windungen um die Verbrennungskammer herumlegt und zur Ableitung der Endprodukte der Verbrennung dient. Es muss lang sein, damit man sicher sein kann, dass die Verbrennungsgase beim Durchströmen alle überschüssige Wärme an das Wasser des Kalorimeters, das Schlangenrohr und Verbrennungskammer allseitig umspült, wirklich abgeben.

Handelt es sich um die Verbrennung flüssiger oder fester Stoffe, so benutzt man eine etwas abgeänderte Verbrennungskammer. Man befestigt dann

an dem Stopfen St in Figur 12 mittelst eines Platindrahtes ein kleines Schälchen zur Aufnahme der betreffenden Substanz. Entzündet wird diese durch ein kleines, glühendes Stückchen Kohle, das man durch das Rohr R in das Schälchen fallen lässt. Aus der Temperaturerhöhung des Wassers des Kalorimeters, in das die Verbrennungskammer ganz eintaucht, wird die beim Verbrennen entwickelte Wärmemenge berechnet.

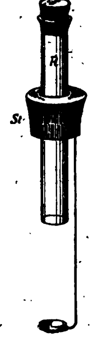


Fig. 12

Um auch in Sauerstoff allein nicht regelmässig fortbrennende Stoffe untersuchen zu können, mischte Stohmann solche Stoffe mit Kaliumchlorat und brannte diese Mischung ab. Dies Verfahren hat sich aber als wenig genau erwiesen und wird selten angewandt.

Kalorimetrische Bombe. Mahler'sche Granate.

Gegenwärtig dient fast ausschliesslich zur Messung von Verbrennungswärmen die kalorimetrische Bombe. Von Andrews zuerst angewandt ist sie von Berthelot vielfach benutzt und durch ihn allgemein verbreitet worden. Sie unterscheidet sich nur wenig von der Verbrennungskammer. Findet dort eine allmähliche Verbrennung statt, so handelt es sich hier um eine plötzliche Verpuffung; ein solcher Vorgang erfordert ein recht widerstandsfähiges Gefäss, zumal dasselbe mit Sauerstoff von etwa 24 Atmospähren beschickt wird. Im übrigen haben wir hier wie dort eine Verbrennungskammer, die in ein mit

Wasser gefülltes Kalorimeter taucht, das die frei werdende Wärme aufnimmt. Hier besteht sie aber aus einer festen stählernen Kapsel von etwa 250 ccm Inhalt, die innen mit Platin ausgekleidet ist. Die Form ist derjenigen der Verbrennungskammer (Fig. 11) ähnlich. Die zu verbrennende Materie wird nicht gewogen, vielmehr aus den Verbrennungsprodukten die verbrannte Masse berechnet. Der Kohlenstoff der Verbindungen verbrennt zu Kohlendioxyd und der Wasserstoff zu Wasser. Ersteres wird beim Durchleiten durch mit Kalilauge gefüllte Liebig'sche Apparate gebunden, letzteres durch Chlorcalciumröhren absorbiert. Das vollständige Entleeren der Bombe nach der Verbrennung geschieht mit Hilfe einer Quecksilberluftpumpe.

Flüssigkeiten, die verbrannt werden sollen, schliesst man ein in kleine Collodiumkapseln, die zugleich ein willkommenes Hilfsmittel zur vollkommenen Entzündung abgeben. Man bringt sie auch in einen kleinen Platintiegel, der mit einem Asbestdocht versehen ist. In diesem Falle tritt an Stelle der plötzlichen Verpuffung eine allmählichere Verbrennung.

Feste Substanzen bringt man in Pastillenform in die Bombe. Die Entzündung geschieht durch einen äusserst dünnen Eisendraht, der durch einen galvanischen Strom zum Glühen gebracht wird. Gasgemenge bringt man zur Verpuffung, indem man den elektrischen Funken überspringen lässt. Auch bei festen Stoffen wird eine vollständige Verbrennung erzielt, Kohlenoxyd hat sich nicht nachweisen lassen.

Die Anwendung dieser Methode in den Laboratorien hat zugenommen, seitdem Mahler die Platin-

auskleidung der Bombe durch einen billigeren Emailleüberzug ersetzt hat. Immerhin kostet auch eine Mahler'sche Granate noch 400—500 Mark.

Verbrennungswärmen einzelner Stoffe.

Von Berthelot und Thomsen wurden so z. B. die Verbrennungswärmen mehrwertiger Alkohole und von Kohlehydraten bestimmt. Da diese Stoffe teilweise zu unsern täglichen Nahrungsmitteln gehören bezüglich einen grossen Prozentgehalt derselben bilden, seien hier für einige derselben die von Thomsen gefundenen Verbrennungswärmen angegeben:

Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$)	135,27 K.
Stärke ($C_6H_{10}O_5$) x . .	67,75 K.
Cellulose ($C_{12}H_{20}O_{10}$) x.	67,80 K.

Die Verbrennungsvorgänge in unserem Körper sind ja zum grossen Teil dieselben wie in der kalorimetrischen Bombe.

Unsere Nahrungsmittel teilen wir ein in Eiweissstoffe oder stickstoffhaltige Stoffe, in Fette und Kohlehydrate. Die Fette besitzen die grössten Verbrennungswärmen. Sie sind daher die besten Kraft- und Wärmequellen für den menschlichen und tierischen Körper. Um das Verhältnis der beim Verbrennen derselben Gewichtsmengen verschiedener Stoffe frei werdenden Wärmemengen leicht erkennen zu können, seien hier einmal die Verbrennungswärmen einiger Stoffe für 1 g Substanz, nicht wie sonst für Grammmolekulargewichte angegeben. Sie betragen für 1 g Butter 92, 1 g Schweinefett 94, 1 g Rohrzucker 39, 1 g Stärke 41 und 1 g Eiweiss 47 K. Zum Vergleich sei die Verbrennungswärme von 1 g Holzkohle 81 K daneben

gestellt. Nach den Fetten kommen als Kraftquellen für die Menschen die Kohlehydrate und dann erst die Eiweissstoffe in Betracht. Die Verbrennungswärme dieser ist zwar etwas grösser als die der Kohlehydrate, aber ihre Verbrennung im Organismus ist keine vollständige; denn der Stickstoff verlässt den Körper im Harnstoff als organische Verbindung. Von der Verbrennungswärme des Eiweisses ist noch ein Teil derjenigen des Harnstoffs abzuziehen.

Berechnung der Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe.

Bei der Untersuchung der Verbrennungswärmen organischer Verbindungen haben sich einzelne gesetzmässige Regelmässigkeiten, besonders für die Kohlenwasserstoffe ergeben.

Macht man die Annahme, dass zur Abtrennung eines Wasserstoffatoms immer die gleiche Wärmemenge (V) zugeführt werden muss, und zur Auflösung einer einfachen, doppelten oder dreifachen Kohlenstoffbindung die Wärmemengen W_1, W_2 und W_3 nötig sind, so wird bei Zerlegung eines Kohlenwasserstoffs von der Zusammensetzung $C_n H_{2m}$ eine Wärmemenge

$$Q_1 = 2mV + xW_1 + yW_2 + zW_3$$

verbraucht, worin x, y und z die resp. Zahlen der einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen bedeuten. Die Kohlenstoffatome haben nun 4n Valenzen; 2m von diesen sind durch Wasserstoff gesättigt. 4n — 2m Valenzen müssen sich demnach paarweise gegenseitig gesättigt haben. Eine einfache Bindung der Kohlenstoffatome untereinander verbraucht nun 2, eine dop-

pelte 4 und eine dreifache 6 von den Valenzen der gesamten Kohlenstoffatome. x einfache, y zweifache, und z dreifache Bindungen verbrauchen demnach $2x + 4y + 6z$ Valenzen. Diese haben wir der Anzahl der vom Wasserstoff noch nicht gesättigten Valenzen $(4n - 2m)$ gleichzusetzen. Wir erhalten:

$$2x + 4y + 6z = 4n - 2m,$$

hieraus $$x = 2n - m - 2y - 3z.$$

Dieser Wert für x eingesetzt ergiebt

$$Q_1 = 2mV + (2n - m - 2y - 3z) W_1 + yW_2 + zW_3.$$

Setzen wir nun die bei der Verbrennung eines freien Kohlenstoffatoms entwickelte Wärmemenge gleich P, die bei Verbrennung eines freien Wasserstoffatoms entwickelte gleich U, so beträgt die Wärmeentwicklung bei der Vereinigung der nicht gebundenen Atome mit Sauerstoff

$$Q_2 = nP + 2mU \quad \text{Kalorien.}$$

Die Verbrennungswärme bei konstantem Volum ist dann gleich

$$Q_2 - Q_1 = nP + 2mU - 2mV - (2n - m - 2y - 3z) W_1 - yW_2 - zW_3.$$

Setzen wir: $A = P - 2W_1$ $\quad C = 2W_1 - W_2$

$B = 2U + W_1 - 2V$ $\quad D = 3W_1 - W_3,$

so wird die Verbrennungswärme:

$$Q(C_n H_{2m}) = nA + mB + yC + zD.$$

Soll die Verbrennungswärme bei konstantem Druck berechnet werden, so ist zu berücksichtigen, dass die Verbrennung von n Atomen Kohlenstoff n Moleküle Sauerstoff und die von 2m Atomen Wasserstoff $^1/_2$ m Moleküle Sauerstoff erfordert. Hierbei bilden sich n Moleküle gasförmiger Kohlensäure und m Molekül

flüssigen Wassers. Der eintretenden Volumverminderung von $\left(1 - \frac{m}{2}\right)$ Molekülen entspricht eine Wärmetönung von (5,8 — 2,9. m) K.

Wir würden dann B durch B — 2,9 ersetzen und für die Verbrennungswärme bei konstantem Druck erhalten:

$$Q' = nA + m(B - 2{,}9) + yC + zD + 5{,}8.$$

Für die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe haben die vier Konstanten A, B, C, D folgende Werte:
A = 1061,7; B = 528,2; C = 154,65; D = 439,22.

Prüfen wir die Gültigkeit der Formel für den ersten Kohlenwasserstoff der $C_n H_{2n+2}$ Reihe, für (CH_4) Methan. Hier ist n = 1, m = 2, y = 0, z = 0. Wir erhalten für Q 2118,1 K, während Thomsen bei der direkten Messung 2119 K fand.

Für einen Kohlenwasserstoff der Reihe $C_n H_{2n}$ z. B. Propylen (C_3H_6) ist n = 3, m = 3, y = 1 und z = 0. Wir erhalten also nach unserer Formel als Verbrennungswärme des Propylens den Wert 4924 K, Thomsen fand als Mittelwert bei seinen Messungen 4927 K.

Die Formel gestattet also eine recht genaue Berechnung der Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe; auf Kohlenwasserstoffe mit geschlossener Kette ist sie nicht anwendbar.

Für Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenantren und einige ähnliche Stoffe kann man für die Verbrennung in krystallisiertem Zustande die Verbrennungswärme nach der Formel:

$$Q(C_n H_{2m}) = 1043\,m + 490{,}9\,x + 1054{,}7\,y$$

berechnen, worin x gleich der Zahl der einfachen, y gleich derjenigen der doppelten Bindungen des Kohlenwasserstoffes ist.

Bildungswärmen.

Vor allem sind die Verbrennungswärmen wichtig für die Berechnung der Bildungswärmen d. h. der Wärmemengen, die bei der Vereinigung der Elemente zu Verbindungen frei werden. Beide stehen in nahem Zusammenhang.

Die Verbrennungswärme des reinen Kohlenstoffs beträgt 943 K. Der Verbrennungsvorgang ist nichts anderes als eine Vereinigung von Kohlenstoff mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd (CO_2). Der Verbrennungsprozess des reinen Kohlenstoffs ist der Bildungsprozess des Kohlendioxyds, die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs also identisch mit der Bildungswärme des Kohlendioxyds. Diese beträgt also ebenfalls 943 K. Wir können die Gleichung aufstellen:

$$\mathrm{C} + 2O = CO_2 + 943 \text{ K} \qquad (1),$$

worin die Energie der freien Elemente gleich Null gesetzt ist.

Hat man als Verbrennungswärme des Wasserstoffs 684 K gefunden, so kann man die Gleichung für die Bildungswärme des Wassers hinschreiben:

$$2H + O = \mathrm{H_2O} + 684 \text{ K} \qquad (2).$$

Verbrennen wir Ameisensäure in Gasform, so geht die Reaktion

$$CO_2 H_2 + O = CO_2 + \mathrm{H_2O}$$

vor sich, wobei eine Wärmeentwicklung von 694 K stattfindet. Wir schreiben also obige Gleichung thermochemisch:

$$CO_2 H_2 + O = CO_2 + H_2O + 694 \text{ K} \quad (3).$$

Diese eine Messung gestattet die Berechnung der Bildungswärme der gasförmigen Ameisensäure. Diese Gleichungen sind ja in jeder Weise der Rechnung zugänglich. Aus den Gleichungen (1) und (2) erhalten wir für CO_2 den Wert — 943 und für H_2O den Wert — 684. Diese Werte in die 3. Gleichung eingesetzt ergeben — für O ist der Wert Null einzusetzen —

$$CO_2 H_2 = -1627 + 694 = -933 \text{ K}.$$

Die Bildungswärme der Ameisensäure aus ihren Elementen ergiebt sich somit zu 933 K.

Kalorimeter.

Die Praxis der Messung der Wärmeeffekte anderer chemischer Prozesse kommt im Grunde auf eine Methode hinaus. Sind auch die Apparate etwas verschiedenartig eingerichtet, so beschränkt man sich im allgemeinen doch auf die Verwendung eines einfachen Kalorimeters.

Ein Kalorimeter besteht aus einem dünnwandigen Gefäss von cylindrischer Form von nicht unter 500 ccm Inhalt. Je kleiner das Kalorimeter, um so mehr macht sich die Abhängigkeit seines Wärmezustandes von der Umgebung bemerkbar.

Zum Schutz gegen die Temperatur der Umgebung sind die Kalorimeter zuerst mit einem Luftmantel, weiterhin mit besonderen Umhüllungen umgeben. Um die Ableitung von Wärme zu verhindern, ruht das Kalorimeter auf 3 scharf zugespitzten Korken, die auf dem Boden eines doppelwandigen Metallgefässes stehen. Der Zwischenraum zwischen beiden Wandungen ist

mit Wasser angefüllt. Der Deckel des Kalorimeters ist mit etlichen Oeffnungen zum Durchlassen von Thermometer und Rührer versehen.

Da es von grosser Wichtigkeit ist, jeder Zeit eine möglichst vollkommene Ausgleichung der Temperatur der Kalorimeterflüssigkeit zu bewirken, so ist der Rührer ein wichtiger Bestandteil eines Kalorimeters. Derselbe ist in den verschiedensten Formen in Gebrauch von der einfachen Platte bis zu dem komplizierten Berthelot'schen Quirl.

Für thermochemische Versuche werden fast ausschliesslich Kalorimeter aus Platin verwendet, da dieselben gegen Säuren und andere Stoffe widerstandsfähig sein müssen.

Besonderen Vorzug verdient das Platin ausserdem wegen seiner geringen Wärmekapacität. Wegen der Höhe der Kosten sucht man sich aber auch ohne dasselbe zu behelfen und verwendet an Stelle dessen Kalorimeter von Silber, die innen vergoldet sind, oder für Wasser wie für neutrale und alkalische Lösungen bedient man sich auch solcher aus wohlfeilerem Nickel. Am billigsten aber auch am wenigsten geeignet als Material für Kalorimeter ist Glas.

Wärmeaustausch mit der Umgebung.

Der Wärmeaustausch mit der Umgebung muss bei jeder einzelnen Messung ermittelt werden. Dieses geschieht in der Regel nach dem von Regnault und Pfaundler angegebenen Verfahren. Während etwa 5 Minuten vor dem Versuch und ebenso lange nachher

beobachtet man die Temperatur in möglichst kleinen Zwischenräumen (etwa alle 10 Sekunden). Die wegen des Wärmeaustausches anzubringende Korrektion kann dann leicht berechnet werden.

Lösungswärmen.

Mit derartigen mehr oder weniger abgeänderten Kalorimetern werden die bei Lösungs- und Dissociations-, Hydratations- und Verdünnungs-, Neutralisations- und Auflösungsvorgängen auftretenden Wärmeeffekte gemessen.

Handelt es sich um die Lösungswärme eines Gases in Wasser oder einer anderen Flüssigkeit, so dient eine Kochflasche als Kalorimeter. Eine einfache Kochflasche mit dreifach durchbohrtem Kork wird in die gewöhnlichen Kalorimeterumhüllungen eingesetzt. Durch die mittlere Bohrung taucht das Thermometer, Zu- und Ableitungsrohr für die Gase gehen durch die beiden anderen Oeffnungen. Die Temperaturzunahme der Kalorimeterflüssigkeit wird beobachtet, die absorbierte Gasmenge durch Wägen, Ausfällen oder Titrieren der Lösung nach Beendigung des Versuchs festgestellt.

Flüssige Substanzen werden in dünnwandige Glaskugeln eingeschmolzen. Durch Schütteln der Kalorimeterflasche bringt man diese zum Zertrümmern. Man benutzt hierbei eine ähnliche Kalorimeterflasche wie vorher.

In den meisten Fällen handelt es sich um die Bestimmung der Lösungswärmen fester Substanzeu. Als Rührer dient hierbei ein kleines, cylindrisches Gefäss aus Metallgaze mit einer Oeffnung im Deckel zum Durchlassen des Thermometers. In diesem Rührer

wiegt man eine beliebige Menge der fein pulverisierten, gut getrockneten Substanz ab. Damit diese die gleiche Temperatur annimmt wie das Kalorimeter, lässt man den Rührer erst einige Zeit im inneren Luftmantel der Kalorimeterhülle stehen, ehe man ihn in die Flüssigkeit des Kalorimeters bringt. Bei gutem Rühren löst sich das Salz schnell auf. Die eintretende Temperaturänderung wird abgelesen und aus ihr die Lösungswärme berechnet, und zwar gewöhnlich die molekulare Lösungswärme d. i. die Wärmemenge, welche bei der Lösung einer Grammmolekel der Substanz in einer grossen Menge des Lösungsmittels entwickelt wird. Die Lösungswärme des Kohlendioxydgases beträgt 58,8, des Ammoniakgases 84,3, des Chlors 48,7, die des Chlorwasserstoffs aber 173,1 K.

Von den Flüssigkeiten löst sich Alkohol in Wasser unter Entwicklung von 25,4 K, Aether unter einer solchen von 59,4 K, während Schwefelsäure dabei die beträchtliche Wärmemenge von 178,5 K entwickelt.

Die Wärmeentwicklung beim Lösen von Kaliumhydroxyd, eines festen Stoffes, in Wasser ist beträchtlich, sie beträgt 125 K. Die Abkühlung, die ein Glas Wasser erleidet, wenn man darin Kochsalz oder Zucker auflöst, deren Lösungswärmen 11,8 bezügl. 8 K betragen, ist allgemein bekannt. Eine Tasse heissen Kaffees kühlt sich um so mehr ab, je mehr Zucker man darin auflöst.

Dissociationswärmen.

Mit dem Lösen eines Stoffes, einem mehr physikalischen Vorgang, ist zumeist noch ein Vorgang von rein chemischem Interesse verbunden, nämlich die

Spaltung des gelösten Körpers in seine Jonen, der gleichfalls mit einer Wärmetönung verknüpft ist. Man bezeichnet diese als Dissociationswärme.

Hydratationswärmen.

Als eine besondere Art von Bildungswärmen kann man die Hydratationswärmen, die bei der Verbindung eines Körpers mit einer bestimmten Anzahl von Wassermolekülen auftretenden Wärmetönungen, betrachten. Gewisse Stoffe ziehen ja so begierig Wasser an, dass man sie nicht einmal der Luft aussetzen darf, ohne dass sie sich mit den Wasserdämpfen derselben verbinden. Von den Säureanhydriden wie Schwefelsäureanhydrid und Phosphorsäureanhydrid ist dies Verhalten allgemein bekannt, ebenso vom Calciumchlorid ($Ca\,Cl_2$).

Berechnung der Lösungs- und Hydratationswärmen.

Die Messung und Berechnung der Lösungswärmen und der Hydratationswärmen geschieht in analoger Weise. Es sei

P das Gewicht des Lösungsmittels in Grammen,
p das Gewicht des zu lösenden Stoffes,
t_a dessen Anfangstemperatur wie auch die des Lösungsmittels und des Kalorimeters,
g das Gewicht des Kalorimeters.

Nennen wir die spezifische Wärme der Lösung c und diejenige des Kalorimeters c′, und setzen wir die Endtemperatur gleich t_e, so ist die auftretende Wärmetönung gleich

$$(P + p)(t_e - t_a)\,c + g \,.\, c' \,.\, (t_e - t_a),$$

da durch sie die Lösung und das Kalorimeter von

t_a^0 auf t_e^0 gebracht ist. Die Lösungswärme beim Lösen von p Gramm sei Q,

die beim Lösen von 1 g also $Q \times \frac{1}{p}$.

Die molekulare Lösungswärme, die beim Lösen eines Grammmolekulargewichtes M, ist demnach $Q \frac{1}{p} M$,

$$\text{also } L_m = \frac{M \, . \, [(P + p) \, c + g \, c'] \, (t_e - t_a)}{p} .$$

Vorausgesetzt ist hierbei, dass beim Lösen des betreffenden Stoffes Hydratbildung nicht stattfindet. Hat man Stoffe, bei denen bei der Berührung mit Wasser Hydratbildung eintritt, so rührt die auftretende Wärmewirkung nicht ausschliesslich vom Lösungsvorgange her. Lösen wir z. B. wasserfreies $Ca\,Cl_2$ in viel Wasser und beobachten dabei die Wärmetönung Q_1, so ist zu berücksichtigen, dass sich der Lösungsvorgang aus 2 Prozessen zusammensetzt, nämlich a) Bildung des Hydrates ($Ca\,Cl_2, 6\,H_2\,O$) und b) Lösung dieses Hydrates in Wasser.

Jeder Vorgang für sich ist mit einer Wärmetönung verbunden. Diese Ueberlegung giebt die Methode zur Bestimmung der Hydratationswärmen. Wir bestimmen nämlich ausserdem noch die Lösungswärme des Hydrates für sich; sie sei gleich Q_2. Die Differenz $Q_1 - Q_2$ giebt dann die Hydratationswärme.

Man erhält also Hydratationswärmen, wenn man die Lösungswärmen der Hydrate abzieht von den Lösungswärmen der entsprechenden wasserfreien Salze. Jegliche vorherige Aufnahme von Feuchtigkeit muss natürlich ausgeschlossen sein. Derartige Substanzen

werden deshalb in dünne Glasröhren oder Glaskugeln eingeschmolzen und so in das Innere des Kalorimeters gebracht, wo die Hülle zertrümmert wird.

Für Calciumchlorid betragen die entsprechenden Wärmetönungen Q_1 bezgl. Q_2 156 bezgl. — 43 K. Die Hydratationswärme ergiebt sich daraus zu 156 — (— 43) = 199 K. Bei der Lösung des Hydrates wird Wärme verbraucht, bei der Hydratbildung aber eine weit höhere Wärmemenge entwickelt. Die Lösung des wasserfreien Calciumchlorids ist ein exothermischer Prozess, aber nur infolge der grossen Wärmeentwicklung bei der damit verbundenen Hydratbildung.

Mischungs- und Verdünnungswärmen.

Diese Lösungswärmen beziehen sich auf die Lösung der betreffenden Stoffe in viel Wasser. In diesen Fällen ist die Lösungswärme unabhängig von der angewandten Wassermenge. Bei konzentrierteren Lösungen ist dies nicht mehr der Fall, wenn beim Hinzufügen weiterer Mengen des Lösungsmittels noch Wärmetönungen auftreten. Diese bezeichnet man als Verdünnungswärmen oder als Mischungswärmen, insofern man das Hinzufügen neuer Mengen des Lösungsmittels als ein Mischen von Lösung und Lösungsmittel betrachtet. Im eigentlichen Sinne bezeichnet man als Mischungswärmen die beim Mischen zweier verschiedenartiger Stoffe beobachteten Wärmetönungen. Die Stoffe können entweder chemisch indifferent sein, wie z. B. Alkohol und Wasser, oder sie können chemisch auf einander einwirken.

Bei Herstellung einer Mischung tritt im allgemeinen eine Wärmetönung auf. Die äussere Arbeit hat gewöhnlich einen verschwindenden Wert, so dass die Abnahme der inneren Energie gleich der Mischungswärme M zu setzen ist. Wenn nun auf eine Molekel des einen Teils n solche des zweiten kommen, so ist M eine Funktion von n, die bisweilen durch einfache Formeln hat ausgedrückt werden können.

Mehrere Thermochemiker haben die Wärmeentwicklung beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser beobachtet, wie die bei weiterem Hinzufügen von Wasser messbaren Wärmeerscheinungen.

Thomsen drückte die beim Vermischen von 1 Molekel Schwefelsäure (H_2SO_4) mit n Molekülen Wasser (H_2O) beobachteten Wärmeentwickelungen durch die Formel

$$Q(n) = \frac{178{,}60\ n}{n + 1{,}8} \text{ aus.}$$

Pickering ging bis zu Verdünnungen von 1 H_2SO_4 auf 8000 H_2O und fand als Maximum der Wärmetönung eine solche von 211 K. Fügt man zu einer Lösung von der Zusammensetzung $H_2SO_4 + 3H_2O$ zwei weitere H_2O, so werden etwa 20 K dabei entwickelt.

Auch hier können die Wärmetönungen natürlich sowohl positiv, wie bei der Schwefelsäure, als auch negativ sein.

Reaktionswärmen.

Früher unterschied man bei Lösungsvorgängen streng zwei Fälle darnach, ob ein Körper ohne chemische Veränderung in das Lösungsmittel überging, oder ob

er chemisch verändert von demselben gelöst wurde. Ersteren Vorgang, wie er beim Lösen von Zucker in Wasser stattfindet, nannte man (solutio) Lösung, letzteren Auflösung (dissolutio). Eine Auflösung findet statt, wenn man Silber in Salpetersäure bringt. Es befindet sich nachher als Silbernitrat in der Lösung. Für die Thermochemie ist es von Wert, auf diese Unterscheidung zurückzugreifen. Spricht man von Lösungswärmen, so hat man nur Fälle der ersten Art im Auge. Die in den meisten Fällen recht beträchtlichen Wärmetönungen bei Auflösungen bezeichnet man vielmehr als Reaktionswärmen.

Im weiteren Sinne sind alle, chemische Reaktionen begleitenden Wärmetönungen Reaktionswärmen, im engeren Sinne versteht man darunter nur Auflösungs-, Umsetzungs- und Neutralisationswärmen. Einige diesbezügliche Reaktionsgleichungen mögen hier folgen:

Lösen wir Baryumoxyd in verdünnter Salzsäure auf, so gilt die Gleichung

$$BaO + 2\,HCl\,aq = BaCl_2\,aq + H_2O + 623\ K,$$

während die Wärmeentwicklung bei der Auflösung von Jod in Cyankalium sich zu 63 K ergab. Die Gleichung lautet

$$J_2 + KCN\,aq = KJ\,aq + CNJ\,aq + 63\ K.$$

Bei der Fällung von Zinn aus Zinnchlorürlösung mittelst metallischen Zinks werden 317 K frei:

$$SnCl_2\,aq + Zn = ZnCl_2\,aq + Sn + 317\ K.$$

Die Zerlegung des Silbernitrats durch Kupfer geht unter etwas grösserer Wärmeentwicklung vor sich:

$$2\,AgNO_3\,aq + Cu = Cu(NO_3)_2\,aq + Ag + 356\ K.$$

Die Fällung von Baryumsulfat aus einer Baryumnitratlösung etwa mittelst Magnesiumsulfats ist ein schwach exothermischer Vorgang:

$$MgSO_4\,aq + Ba(NO_3)_2\,aq = Mg(NO_3)_2\,aq + BaSO_4 + 49\,K,$$

ebenso derjenige der gleichen Fällung aus einer Chlorbaryumlösung:

$$MgSO_4\,aq + BaCl_2\,aq = MgCl_2\,aq + BaSO_4 + 56\,K.$$

Phenol giebt mit Bromwasser bekanntlich einen Niederschlag von symmetrischem Tribromphenol. Da der Vorgang schnell und exakt verläuft, ist er zur Messung der Wärmetönung bosonders geeignet. Die Wärmeentwicklung ist ziemlich beträchtlich:

$$C_6H_5OH\,aq + 6\,Br\,aq = C_6H_2Br_3OH + 3\,HBr\,aq + 684\,K.$$

Neutralisationswärmen.

Besonderes Interesse nehmen unter den Umsetzungswärmen die mit Neutralisationsvorgängen verknüpften in Anspruch. Sie sind wiederholt Gegenstand der Studien bedeutender Thermochemiker gewesen.

Beim Mischen einer Base mit einer Säure, beide in Lösung, tritt Salzbildung ein. Die damit verbundene Wärmetönung wird als Neutralisationswärme bezeichnet. Berechnet wird die molekulare Neutralisationswärme d. i. die beim Vermischen von 2 Litern Normallösung entstehende Wärmeentwicklung. Unter Normallösung ist hier die Lösung eines Grammmolekulargewichtes der Base resp. der Säure zu einem Liter Wasser verstanden. Es sei nun B 1 Liter Normallösung der Base, S 1 Liter Normallösung der Säure, s sei das spezifische Gewicht der Mischung und c die spezifische Wärme derselben. G und c_g bedeuten Gewicht und spezifische Wärme des Kalorimeters.

Die molekulare Neutralisationswärme ist dann gegeben durch den Ausdruck:

$$N_m = [(B + S)\,s\,.\,c + G\,c_g]\,(t_e - t_a),$$

worin t_a die gemeinschaftliche Anfangstemperatur, t_e die gemeinschaftliche Endtemperatur nach dem Vermischen bedeutet.

Um die Wärmekapazität der Mischung berechnen zu können, müsste deren Dichte und spezifische Wärme bekannt sein. Die Bestimmung derselben hat man nur durchgeführt, wo es sich um konzentriertere Lösungen handelte. Im allgemeinen behilft man sich mit annähernden Annahmen. Nach Berthelot's Vorschlag zieht man einfach die Wärmekapazität des gleichen Volumens Wasser in Rechnung. Der hierdurch begangene Fehler entspricht ungefähr der Fehlergrenze der Messungen selbst. Für s resp. c setzen wir demnach das spezif. Gewicht resp. die spezifische Wärme des Wassers, die beide gleich 1 sind.

Unsere Gleichung geht hierdurch in die Form über:

$$N_m = (B + S + G\,c_g)\,(t_e - t_a).$$

B und S bedeuten gleiche Volumina, jedes 1 Liter, wir können also an deren Stelle 2 einsetzen. Dann ist

$$N_m = (2 + G\,c_g)\,(t_e - t_a).$$

Mischt man x Liter jeder der beiden Lösungen, so lautet die Gleichung

$$x\,N_m = (2\,x + G\,c_g)\,(t_e - t_a).$$

Hat man nur 1/n normale Lösungen (sie enthalten in einem Liter 1/n des Molekulargewichts gelöst), so ist

$$N_m = n\,(2 + \frac{G\,c_g}{x})\,(t_e - t_a).$$

Im Laboratorium benutzt man zu diesen Messungen oft einfache Kalorimeter aus Glas. Man mischt Säure und Base darin, indem man sie aus dünnen Reagenzgläsern gleichzeitig in das Kalorimetergefäss eingiesst. Vorher hat man beide Flüssigkeiten die gleiche Temperatur annehmen lassen. Oder man hat die eine Flüssigkeit in dem Kalorimeter, die andere lässt man in einem dünnwandigen Becherglase auf jener schwimmen. Haben beide gleiche Temperatur, wird der Boden des schwimmenden Glases durchstossen, und die Reaktion geht vor sich.

Man beschäftigte sich früher besonders deshalb viel mit Neutralisationsvorgängen, weil man glaubte in der dabei auftretenden Wärmetönung ein Mass für die Affinität der Säuren zu erhalten, eine Auffassung, die nicht gerechtfertigt war. Heutzutage, wo die Arrhenius'sche Dissociationstheorie fast allgemein angenommen ist, wissen wir, dass der Prozess, welcher sich bei der Salzbildung in wässriger Lösung abspielt, allein in der Verbindung des Wasserstoffs der Säure mit dem Hydroxylion der Base zu Wasser besteht. Der Vorgang bei der Bildung des Chlornatriums aus Natronlauge und Salzsäure entspricht dem Schema

$$Na + OH + H + Cl = Na + Cl + H_2O + 137\ K$$

$$\text{oder kurz } (\overset{+}{H}\,aq, \overset{-}{OH}\,aq) = 137\ K.$$

Reines Wasser ist nur sehr wenig dissociiert, die beiden Jonen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{OH}$ also nur in minimaler Menge im Wasser neben einander existenzfähig. „Bringen wir also“, sagt Nernst, „zwei Elektrolyte, von denen einer beim Zerfall ein Wasserstoffion, der andere ein

Hydroxylion liefert, in wässriger Lösung zusammen, mischen wir mit anderen Worten eine Säure mit einer Basis, so wird in allen Fällen die gleiche Reaktion

$$\overset{+}{H} + O\overset{-}{H} = H_2O$$

und zwar so gut wie absolut vollständig d. h. bis zum Verbrauch einer der reagierenden Komponenten vor sich gehen. Sind Säure und Basis fast vollständig dissociiert, so muss obige Reaktion die einzige sein, die sich abspielt."

Die Neutralisationswärmen solcher starken Säuren — diese sind stark dissociiert — und Basen müssen daher von der Natur derselben unabhängig sein d. h. sie müssen für verschiedene Säuren und Basen denselben Wert haben. In der That erhält man beim Neutralisieren von Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure, von Salpetersäure oder von Jodsäure mit Natron stets einen Wärmeeffekt von 137 K. Dieselbe Wärmetönung kann man konstatieren, wenn man Chlorwasserstoffsäure mit Lithion, Kali, Baryt oder Kalk an Stelle des Natrons mischt. Ist aber die Basis oder die Säure weniger dissociiert, so kann sich die gleiche Wärmetönung nicht mehr ergeben. Zur Bildungswärme des Wassers aus Wasserstoff und Hydroxyl kommt in diesem Falle die positive oder negative Dissociationswärme der Basis oder Säure hinzu. Dass eine Spaltung in Jonen mit einer Wärmetönung verbunden ist, wurde schon erwähnt. Sind die betreffenden Dissociationswärmen positiv, so muss die Neutralisationswärme einen grösseren Wert haben als 137 K, sind sie negativ, einen kleineren.

Gerade schwache Säuren z. B. die Phosphorsäure und die Flusssäure, die nur wenig dissociiert sind, bei deren Dissociation aber Wärme frei wird, haben höhere Neutralisationswärmen. Bei ersterer beträgt sie 148,3 K, bei letzterer erreicht sie sogar den Wert 162,7 K.

Auch die zweibasischen Säuren geben auf ein Aequivalent bezogen Wärmeeffekte von etwa 137 K. Versetzt man neutralisierte Lösungen mit einem Ueberschuss der Säure oder der Basis, so treten verwickeltere Umsetzungen ein. Neutrales Sulfat und Schwefelsäure z. B. scheinen in allen Verhältnissen auf einander einzuwirken.

II. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

Alle bisher erwähnten Vorgänge sind der Art, dass sie schnell verlaufen. Nur solche gestatten eine direkte Messung der Wärmetönung. Wärmetönungen in Fällen, in denen die direkte Messung ausgeschlossen ist, berechnen zu können, ist erst durch die thermodynamische Behandlung chemischer Vorgänge ermöglicht worden, durch die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik auf chemische Erscheinungen. Besonders verdanken wir Planck eine hierdurch ermöglichte Ableitung der allgemeinen Bedingung für das Gleichgewicht homogener und nicht homogener Systeme. Das Problem, dessen Lösung der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie enthält, ist in gewisser Weise demjenigen ähnlich, welches Berthelot durch sein Prinzip des Arbeitsmaximums zu lösen suchte. Handelt es sich doch in

beiden Fällen um die Auffindung des Kennzeichens, welches die Richtung der in der Natur eintretenden Aenderungen bestimmt. Doch sind auch gewisse Unterschiede vorhanden.

Das **„Prinzip der grössten Arbeit“** lautet:

Jede chemische Aenderung, die sich ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie vollzieht, strebt nach der Bildung desjenigen Körpers oder desjenigen Systems von Körpern, welches die meiste Wärme entwickelt.

Als allgemein gültig hat sich dasselbe aber nicht erwiesen, obwohl Berthelot alles versucht hat, diesen Satz aufrecht zu erhalten.

So führte er, um z. B. chemische Vorgänge, die mit Temperaturerniedrigungen verknüpft sind, zu erklären, eine neue Energieart ein. Die Existenz derselben hat sich aber nicht nachweisen lassen.

Gültigkeit des Prinzips des Arbeitsmaximums.

„Dem „Prinzip der maximalen Arbeit“ liegt ein Naturgesetz versteckt zu Grunde, dessen Klarstellung höchste Wichtigkeit besitzt. In seiner bisherigen Form angewandt, liefert es unzweifelhaft bisweilen geradezu falsche Resultate, häufiger aber verlaufen die chemischen Prozesse, besonders die sogenannten nicht umkehrbaren Reaktionen seinen Forderungen gemäss. Keineswegs darf daher gegen die vorsichtige Anwendung des Berthelot'schen Satzes als einer erfahrungsgemäss häufig stimmenden Regel Einspruch erhoben werden, deren man sich etwa mit dem gleichen Zuvertrauen bedienen mag, wie man aus dem Steigen des Barometers auf gutes Wetter schliesst.“ (Nernst.)

Photochemie.

Umwandlung chemischer Energie in Lichtenergie.

Seit undenklichen Zeiten haben die Menschen Licht durch chemische Prozesse erzeugt. Ob man nun die einfache Kienfackel, die Stearinkerze, die Benzin- und Petroleumlampe oder die Gasflamme betrachtet, bei allen diesen Prozessen wird chemische Energie in Licht- und Wärmeenergie verwandelt. Der Prozess ist im Grunde bei allen diesen Erscheinungen der gleiche. Die verbrennenden Substanzen gehen unter mehr oder weniger hellem Glühen Verbindungen mit dem Sauerstoff der Luft ein. Durch geeignete Wahl der verbrennenden Stoffe kann die Lichtwirkung bedeutend erhöht werden, wie auch dadurch, dass man den Verbrennungsvorgang sich nicht in Luft, sondern in Sauerstoff abspielen lässt. Erwähnt sei das helle Licht des in reinem Sauerstoff verbrennenden Magnesiums, des Schwefels oder Phosphors.

Aeusserst helles Licht geben gebrannter Kalk (Drummond'sches Kalklicht) und Zirkon, wenn sie durch die hohe Temperatur einer auf sie gerichteten Knallgasflamme zur Weissglut gebracht werden.

Wichtiger aber sind hier

Chemische Umsetzungen in Folge der Einwirkung des Lichts.

Entwicklung der Photographie.

Durch die ausgedehnte Verbreitung, deren sich heute die Photographie in fast allen Kreisen erfreut,

ist die Thatsache der chemischen Wirkung des Lichts allgemein bekannt.

Daguerre war der erste, dem es etwa 1839 gelang, die ersten wirklichen Photographien zu erhalten. Er stellte Jodsilberplatten dar, indem er Joddämpfe auf Silberplatten einwirken liess. Diese setzte er in der Camera obscura der Lichtwirkung aus. An den Stellen, wo das Licht wirkt, wird das Jodsilber zersetzt, ohne dass jedoch ein dauernder Lichteindruck hervorgerufen wird. Setzt man die Platten aber dann, wie es Daguerre that, Quecksilberdämpfen aus, so setzen sich diese an den einzelnen Stellen um so reichlicher ab, je stärker das Licht eingewirkt hat, je mehr Jodsilber also zersetzt ist.

Nachdem einmal durch Daguerre die Aufgabe der Erzeugung von Lichtbildern gelöst war, erfuhr die Methode sehr bald recht erhebliche Verbesserungen. Bald gelangte zu allgemeinerer Anwendung das Collodiumverfahren.

Collodiumverfahren — Bromsilbergelatineplatten.

Die zu belichtenden Platten sind Glasplatten, welche mit einem zarten jodsilberhaltigen Collodiumhäutchen überzogen sind. In neuester Zeit sind auch diese Platten fast ganz verdrängt, nachdem man die weit grössere Lichtempfindlichkeit der Bromsilbergelatineplatten, die heute mit besonderer Vorliebe gebraucht werden, erkannt hatte.

Hier sind die Glasplatten mit einer Gelatinelösung überzogen, die in sehr fein und gleichmässig verteiltem Zustande Bromsilber enthält. Durch Be-

lichtung wird nun die Verbindung des Silbers mit dem Brom gelockert, die Zersetzung eingeleitet. Doch wird nur so kurze Zeit belichtet, dass ein Bild auf der Platte noch nicht zu erkennen ist. Es muss erst durch Behandlung der Platte mit geeigneten Chemikalien hervorgerufen werden. Dies Hervorrufen des Bildes versteht der Photograph unter dem „Entwickeln“ der Platte. Das Bromsilber wird nämlich zu Silber reduziert, wenn man die Platte mit einer reduzierenden Flüssigkeit wie Pyrogallussäure oder Hydrochinon in alkalischer Lösung behandelt. Diese Reduktion geht am stärksten an den meist belichtetsten Stellen vor sich.

Kopierprozess.

Diese Verfahren ergeben durchweg negative Bilder d. h. solche, die im Gegensatz zur Wirklichkeit stehen. Um ein richtiges Bild zu erhalten, muss man das Licht wiederum durch das Negativ (d. i. die Platte mit dem negativen Bilde) hindurch auf eine lichtempfindliche Unterlage einwirken lassen. Dies Verfahren bildet den sogenannten Kopierprozess. Unter das Negativ wird hierbei mit einer lichtempfindlichen Substanz, gewöhnlich mit Chlorsilber, präpariertes Papier gelegt.

Wirkung des Lichts auf den Lebens- und Atmungsprozess von Tieren und Pflanzen.

Viel wichtiger aber ist für den Haushalt der Natur die schon seit längerer Zeit bekannte Wirkung des Lichts auf den Lebens- und Atmungsprozess der Tiere und Pflanzen. Der Mensch atmet mit der Luft Sauerstoff ein, Kohlensäure aus. Die Pflanze nimmt

aus der Luft Kohlensäure auf und spaltet den Sauerstoff derselben teilweise ab, indem sie sauerstoffärmere Verbindungen bildet, sie atmet also Kohlensäure ein und Sauerstoff aus. Das Wichtige aber ist hier, dass diese Zersetzung der Kohlensäure, die von den chlorophyllhaltigen Zellen der Pflanzen besorgt wird, nur unter Einwirkung des Lichts stattfindet. Nur mittelst der zugeführten strahlenden Energie ist die Pflanze im stande, die Zersetzung der Kohlensäure und die Bildung von Stärke und anderer organischer Verbindungen (z. B. Zucker, fette Oele) zu bewirken.

Die Einzelheiten dieses Umwandlungsprozesses sind noch sehr wenig bekannt, und die Reihe der chemischen Vorgänge noch nicht festgestellt. Ebensowenig kennen wir die Vorgänge näher, welche sich beim Vergilben des Papiers oder beim Bräunen der menschlichen Haut infolge der Einwirkung des Lichtes abspielen. Je einfacher die Körper, um so klarer die Vorgänge.

Umwandlung von Elementen und Verbindungen infolge von Lichtwirkungen.

Eine Reihe von Elementen erleidet durch die Einwirkung des Lichts Umwandlungen in physikalischer Hinsicht, wie Schwefel, Selen und Phosphor. Der gelbe, leicht entzündliche, in Schwefelkohlenstoff lösliche, giftige Phosphor wird durch Belichten in die rote Modifikation übergeführt, in der er schwer entzündlich, nicht giftig und in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist.

Von den zahlreichen Verbindungen, die durch die Wirkung des Lichts eine Umwandlung erfahren, werden

diejenigen näher erwähnt werden, bei denen die Umsetzung in solchem Masse auftritt, dass sie zur Messung der chemischen Wirksamkeit des Lichtes geeignet erscheinen.

Aktinometer.

Die Apparate, welche dazu dienen die chemische Wirksamkeit, die chemische Intensität der Lichtstrahlen zu messen, nennt man Aktinometer. Die Angaben derselben sind nur relativ, da einmal Strahlen von verschiedener Wellenlänge verschieden starke Veränderungen der Substanz des Aktinometers bewirken, andererseits bei Anwendung von Lichtstrahlen gleicher Wellenlänge die Wirkung auf die einzelnen Substanzen je nach der Natur derselben verschieden ist.

Chlorsilber-Aktinometer.

Das einfachste Aktinometer ist ein mit Chlorsilber überzogenes Papier. Die ausserordentliche Lichtempfindlichkeit der Silbersalze ist ja von der Photographie genugsam bekannt und bereits hervorgehoben. Man setzt ein Stück Chlorsilberpapier dem Lichte aus. Es tritt eine Schwärzung desselben ein. Hat man nun auf andere Stücke desselben Papiers Licht verschiedener Intensitäten, deren Verhältnis zu einander bekannt ist, einwirken lassen, so besitzt man in diesen eine Skala von Schwärzungen, mit der man jene Schwärzung vergleichen kann. Man kann daraus auf die Intensität des Lichts, das dieselbe hervorgebracht hat, schliessen.

Chlorknallgas-Aktinometer.

Bedeutend genauere Resultate geben die Messungen mit dem von Bunsen und Roscoe vielfach benutzten

Chlorknallgas-Aktinometer. Sie sind aber auch bei weitem schwieriger auszuführen. Das Chlorknallgas-Aktinometer besteht in der Hauptsache aus einem

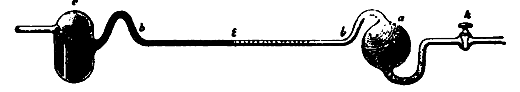


Fig. 13.

Skalenrohr bb, das an ein kugelförmiges, zur Hälfte mit Wasser gefülltes Gefäss a angesetzt ist. Zur oberen Hälfte ist dieses Gefäss ebenso wie das graduierte Rohr bb mit Chlorknallgas, einer Mischung von Chlor und Wasserstoff, gefüllt. Das andere Ende dieses Skalenrohrs mündet in ein mit Wasser gefülltes, weites Gefäss c.

Lässt man Licht auf das Gasgemisch einwirken, so tritt Bildung von Salzsäure ein, und zwar in einer der chemischen Wirkung des Lichts proportionalen Menge. Die entstandene Salzsäure wird sogleich vom Wasser absorbiert. Die Gasmenge ist infolge dessen geringer geworden, das Wasser im Skalenrohr steigt bis zum Punkte ε und gestattet so das verschwundene, in Salzsäure umgewandelte Gasvolum direkt zu bestimmen.

Eder's Quecksilber-Aktinometer

misst die Lichtintensität aus der durch sie in einer bestimmten Lösung ausgeschiedenen Quecksilberchlorürmenge. 2 Volumteile einer Lösung von 40 g neutralem Ammoniumoxalat in 1 Liter Wasser werden mit einem Teil einer Lösung von 50 g Quecksilberchlorid in 1 Liter Wasser gemischt. Vor dem Gebrauch

wird diese Mischung dadurch mit Quecksilberchlorür gesättigt, dass man so lange Licht einwirken lässt, bis die Mischung beginnt sich durch ausfallendes Quecksilberchlorür zu trüben. Dann werden etwa 100 g der Lösung in ein Becherglas gebracht, welches vollkommen lichtdicht ist. Nur im Deckel befindet sich eine Oeffnung, durch welche man die Lichtstrahlen der zu messenden Lichtquelle eintreten lässt. Diese bewirken die Abscheidung von Quecksilberchlorür gemäss der Gleichung

$$2 HgCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 = Hg_2Cl_2 + 2 CO_2 + 2 NH_4Cl.$$

Da sich der Gehalt der Lösung an Quecksilberchlorid während der Dauer eines Versuchs beständig verringert, und in verdünnteren Lösungen die gleiche Lichtintensität weniger Quecksilberchlorür ausfällt, so sind die gewonnenen Resultate mit einer diesbezüglichen Korrektion zu versehen. Von Eder empirisch aufgestellte Tabellen gestatten das direkte Anbringen dieser Korrektion. In erster Linie sind es die ultravioletten Strahlen, deren Intensität auf diese Weise gemessen werden kann, Rot und Gelb sind fast ganz unwirksam.

Elektrochemisches Aktinometer.

Von Becquerel ist ferner ein elektrochemisches Aktinometer angegeben. Demselben liegt die Beobachtung zu Grunde, dass zwei lichtempfindliche Metallplatten in einer leitenden Flüssigkeit eine Spannungsdifferenz erkennen lassen, sobald eine von ihnen durch Einwirkung von Lichtstrahlen sich chemisch verändert.

In ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes,

lichtdicht verschlossenes Glasgefäss tauchen zwei Chlorsilberplatten. Wird die eine Platte belichtet, so tritt ein elektrischer Strom auf. Schaltet man ein Galvanometer in den Stromkreis, so wird die Magnetnadel desselben abgelenkt. Die Grösse der Ablenkung ist der Intensität der einwirkenden Strahlen proportional. Besonders stark wirksam haben sich hier die grüngelben Strahlen erwiesen.

Photochemische Induktion — photochemische Extinktion.

Bunsen und Roscoe gelang es bei ihren aktinometrischen Versuchen zwei Erscheinungen zu konstatieren, die photochemische Induktion und die photochemische Extinktion. Mit dem Chlorknallgas-Aktinometer stellten sie fest, dass

die Wirkung des Lichts mit der Dauer der Einwirkung wächst,

bis sie ein Maximum erreicht. Anfänglich wirkt das Licht nur sehr langsam ein. Die Erscheinung des allmählichen Anwachsens der Intensität der Wirkung bezeichnet man als photochemische Induktion. Sie ist wahrscheinlich auf die Bildung einer Zwischenverbindung zurückzuführen.

Beim Quecksilberoxalat-Aktinometer sind hauptsächlich die ultravioletten Strahlen wirksam. Lässt man Tageslicht durch eine solche Lösung hindurchgehen und dann auf eine zweite gleiche Lösung einwirken, so findet hier keine Wirkung mehr statt. Die chemisch wirksamen Strahlen sind von der ersten Lösung absorbiert. Wenn chemisch wirksames Licht Arbeit leistet, wird es absorbiert. Indessen üben

nicht alle absorbierten Strahlen eine chemische Wirkung aus, sondern nur ein kleiner Teil derselben.

Die Erscheinung der Absorption der chemisch wirksamen Strahlen bei der Arbeitsleistung, die photochemische Extinktion, ist wahrscheinlich allgemein gültig. Jedenfalls ist auch an Licht, das durch Chlorknallgas hindurchgegangen war, eine starke Schwächung seiner Wirksamkeit auf Chlorknallgas beobachtet worden. Wir haben hier ausser der rein optischen noch eine chemische Absorption.

Gesetze der photochemischen Wirkung.

Wie in dieser Beziehung, so zeigen auch im sonstigen Verhalten die chemisch wirksamen Strahlen keine wesentlichen Unterschiede von den sichtbaren, ausgenommen die Verschiedenheit der Wellenlängen. Es war daher ohne weiteres anzunehmen, dass die für die Lichtstrahlen abgeleiteten Gesetze auch für die chemisch wirksamen Strahlen unverändert gültig sind. Diese müssen ebenso wie jene gebrochen und reflektiert werden.

Nur einige wichtigere Gesetze seien daher hier besonders aufgeführt.

Die chemische Wirkung ist der Lichtstärke proportional.

Das Produkt aus der Lichtstärke und der Zeit der Einwirkung (der photochemische Effekt) ist der Gesamtwirkung während dieser Zeit proportional,

obei natürlich vorausgesetzt ist, dass der Umsatz chmässig vor sich geht.

Di[illegible]en in zwei verschiedenen Entfernungen

von derselben Lichtquelle sind umgekehrt proportional den Quadraten der Entfernungen.

In der doppelten Entfernung von der Lichtquelle ist also die Intensität nur $^1/_4$ so gross wie in der einfachen, in der dreifachen $^1/_9$ so gross u. s. w.

Diesen allgemein gültigen Gesetzen seien noch einige empirisch gefundene Sätze angefügt:

Licht jeder Wellenlänge hat sich als der photochemischen Wirkung fähig erwiesen, und zwar kann jede Lichtsorte oxydierend oder reduzierend wirken, je nach der Natur des lichtempfindlichen Stoffes. Im allgemeinen wirkt das rote Licht auf metallische Verbindungen meistens oxydierend, das violette hingegen reduzierend. In einigen Fällen wirkt auch rotes Licht auf metallische Verbindungen reduzierend; dass aber violette Strahlen oxydierend wirken, wurde bisher nicht beobachtet.

Chemische und optische Sensibilisation.

Für die Lichtempfindlichkeit eines Körpers ist nicht allein seine eigene Absorption von Wichtigkeit, sondern auch die durch beigemengte Substanzen kann eine Rolle spielen. Die Lichtempfindlichkeit eines Körpers für die von den beigemengten Substanzen absorbierten Strahlen kann dadurch gesteigert werden, eine Entdeckung, die Professor H. W. Vogel beim Photographieren machte. Er fand, dass die photographischen Platten durch beigemengte organische Farbstoffe empfindlicher wurden. Zum Unterschiede von der chemischen Sensibilisation nannte er solche Stoffe „optische Sensibilisatoren“.

Unter einem „chemischen Sensibilisator“ versteht man einen Stoff, welcher einem lichtempfindlichen Körper beigemengt, eines der Produkte der photochemischen Reaktion bindet und so Rückbildung verhindert.

Elektrochemie.

Geschichtliches.

Die zuerst und lange Zeit allein bekannte Quelle der Elektricität war die Reibung. Dass geriebener Bernstein besondere Eigenschaften zeigt, war schon den Alten bekannt. Um 1600 zeigte dann W. Gilbert, dass eine weitere grosse Anzahl von Stoffen durch Reiben dieselben Eigenschaften erlange. Diese bezeichnete man nun nach dem Bernstein (*τὸ ἤλεκτρον*) als elektrische. Die Kenntnis anderer Elektricitätsquellen kam hinzu; erwähnt seien als solche die Atmosphäre und der lebende tierische Organismus (Zitteraal) und vor allem die Berührung zweier verschiedener Metalle. Die Berührungselektricität wurde zuerst beobachtet von dem Bologner Arzt Galvani (1737—1798), während Volta als erster die richtige Erklärung gab. Volta fand, dass bei jeder Berührung zweier verschiedenartiger Metalle das eine derselben positiv, das andere negativ elektrisch wird.

Spannungsreihe.

Man hat nun die Metalle so in eine Reihe, „Spannungsreihe“ genannt, geordnet, dass jedes Metall derselben bei Berührung mit dem vorhergehenden Metall selbst negativ, mit dem nachfolgenden aber positiv

elektrisch wird. Das andere Metall wird dabei gleich stark entgegengesetzt geladen. In diese Reihe lassen sich auch einige Verbindungen einordnen. Auf eine Abhängigkeit der galvanischen Beziehungen von den chemischen deutet der Umstand hin, dass die Metalle in dieser Spannungsreihe so aufeinander folgen, dass das voranstehende das folgende aus seinen Lösungen auszufällen vermag. So haben wir z. B. die Reihenfolge: Zink, Kupfer, Silber. Zink und Kupfer scheiden aber aus Silbersalzlösungen metallisches Silber ab.

Spannungsdifferenz. — Leiter erster und zweiter Klasse.

Die durch Berührung zweier Metalle hervorgerufene elektromotorische Erregung, die elektrische Spannungsdifferenz, ist umso grösser, je weiter die betreffenden Metalle in der Spannungsreihe auseinander stehen.

Ferner ist: *die Spannungsdifferenz zwischen zwei beliebigen Gliedern der Spannungsreihe gleich der algebraischen Summe der Spannungsdifferenzen aller zwischen ihnen befindlichen Glieder.*

Haben wir etwa

$$Zn \mid Fe + Fe \mid Cu + Cu \mid Ag,$$

so ist die Summe dieser drei Spannungsdifferenzen die gleiche, wie wenn die beiden Endmetalle Zn und Ag allein in direkter Berührung miteinander ständen. Die Metalle, die den Gesetzen der Spannungsreihe gehorchen, nennt man Leiter erster Klasse zum Unterschied von den Flüssigkeiten, den Leitern zweiter Klasse oder Elektrolyten.

Galvanisches Element. — Galvanische Batterie.

Bei Berührung verschiedener Flüssigkeiten tritt eine messbare Spannung nicht auf, die Flüssigkeiten

gehorchen den Gesetzen der Spannungsreihe nicht. Wohl aber tritt eine Spannungsdifferenz ein bei Berührung eines Metalls mit einer Flüssigkeit. Diesen Umstand hat man benutzt, um die Spannungsdifferenzen zwischen den einzelnen Metallen bei ihrer Berührung zu verstärken, um sie zu verdoppeln, zu verdreifachen u. s. w. Es seien eine Zink- und eine Platinplatte, die beide in dieselbe Flüssigkeit eintauchen, miteinander in Berührung gebracht, eine zweite Platinplatte sei zur Ableitung daran gefügt. Das andere Ende hat dann die Spannungsdifferenz e. Diese Spannungsdifferenz, die elektromotorische Kraft unserer aus zwei Metallen und einer Flüssigkeit (Fl) bestehenden Zusammenstellung, ist dann

$$e = Pt \mid Zn + Zn \mid Fl + Fl \mid Pt.$$

Schliessen wir an diese erste eine zweite gleiche Zusammenstellung Pt—Fl—Zn an, so wird auch zwischen der zweiten Zink- und der dritten Platinplatte die Spannungsdifferenz e erzeugt. Die elektromotorische Kraft der beiden Kombinationen wird daher 2 e betragen. Stellen wir eine grosse Anzahl (n) solcher Systeme zusammen, so wird die elektromotorische Kraft derselben $n \times e$ sein.

Eine solche Zusammenstellung von Metallen und Flüssigkeiten nennt man ein galvanisches Element oder schlechthin ein Element, mehrere untereinander vereinigte Elemente eine Batterie. Volta stellte die erste derartige Batterie dar, indem er Zink- und Kupferplatten übereinander legte, zwischen die er mit Schwefelsäure getränkte Tuchscheiben brachte. Die Zambonische Säule besteht aus Scheibchen unechten Gold- und

Silberpapiers. Die Flüssigkeitsschicht liefert die geringe Feuchtigkeit, die im Papier immer enthalten ist.

Die gebräuchlichen Elemente haben eine etwas abgeänderte Form, um einige Uebelstände zu vermeiden, vor allem aber eine möglichst konstante Stromquelle abzugeben. Die Zahl der verschiedenen gebräuchlicheren ist gross; die hauptsächlichsten sind:

1) Das Bunsen'sche Element. In einem cylindrischen Glasgefäss befindet sich ein cylindrisch gebogenes Zinkblech in verdünnter Schwefelsäure; im Innern des Zinkmantels eine Thonzelle, ein cylindrisches Gefäss aus unglasiertem porösen Thon, mit Salpetersäure gefüllt. In der Thonzelle steht eine Retortenkohle von rechteckigem Querschnitt. Verbindet man den Zinkpol mit dem Kohlepol, so entsteht der elektrische Strom.

2) Das Grove'sche Element ist dem Bunsen'schen ähnlich, an Stelle der Kohle ist nur Platin getreten. Wir haben, kurz in chemischer Schreibweise ausgedrückt:

$$Zn \text{ in (verd.) } H_2SO_4 \text{ und } Pt \text{ in } HNO_3.$$

3) Das Daniell'sche Element. Zink in verdünnter Schwefelsäure und Kupfer in Kupfersulfatlösung ist seine Zusammensetzung.

4) Das Clark'sche Element besteht aus reinem Quecksilber, Quecksilberoxydulsulfat, Zinksulfat und reinem Zink. Ein besonderer Vorzug desselben ist der, dass es einen gut konstanten Strom liefert.

5) Das Leclanché-Element ist ein Element mit einer Flüssigkeit, nämlich Salmiaklösung, in die eine Zinkstange (negativer Pol) taucht. Innerhalb der Thonzelle befindet sich eine Kohle als positiver Pol, die

von einer Mischung von Braunstein und Kohle umgeben ist.

6) Das Chromsäure-Element; auch hier nur eine Flüssigkeit, eine wässrige Lösung von Chromsäure. Die Metalle sind dieselben wie beim Leclanché-Element, nämlich Zink und Kohle.

Die Leclanché-Elemente findet man oft im Haushalt verwendet, besonders zur Anlage von elektrischen Klingeleinrichtungen. In neuerer Zeit aber werden sie immer mehr verdrängt durch 7) Trocken-Elemente, wie sie in verschiedenen Formen und Ausführungen in den Handel kommen. Doch bestehen sie immer aus zwei Metallen, gewöhnlich Zink und Kohle, die von einer mit einer Flüssigkeit imprägnierten, stets feucht bleibenden Masse umgeben sind. Die verschiedenen Füllmassen sind Fabrikgeheimnis. Diese Elemente haben den Vorzug, dass sie stets gebrauchsfertig, meist handlich und bequem zu transportieren sind.

Schaltung galvanischer Elemente.

Um eine galvanische Batterie zu erhalten, schaltet man einige Elemente hintereinander oder nebeneinander. Im ersten Falle verbindet man den positiven Pol des einen mit dem negativen Pol des anderen, im zweiten Falle alle gleichnamigen Pole d. h. alle negativen miteinander und alle positiven untereinander. Folgende 4 Fig. (14—17) veranschaulichen diese verschiedenen Schaltungen an einer Reihe von Bunsen-Elementen.



Fig. 14.

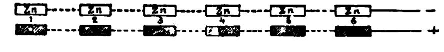


Fig. 15.

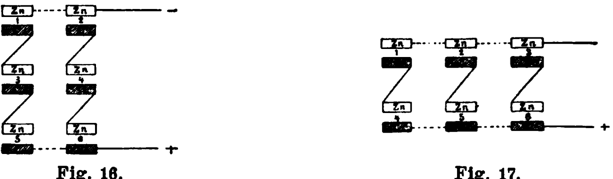


Fig. 16. Fig. 17.

Die Ziffern bezeichnen die einzelnen Elemente, die weissen Rechtecke stellen die negativen, die schraffierten die positiven Pole derselben dar; hier also jene die Zink- (Zn), diese die Kohlepole (C). Fig. 14 zeigt alle Elemente hintereinander, Fig. 15 alle nebeneinander geschaltet. In den Fig. 16 und 17 sind die sechs Elemente teils hinter-, teils nebeneinander geschaltet. Die Schaltung hintereinander ist durch gewöhnliche, die Schaltung nebeneinander durch punktierte Linien angedeutet. In Fig. 16 z. B. sind je drei Elemente hintereinander und zwei nebeneinander geschaltet.

Elektromotorische Kraft — Intensität — Widerstand. Ohm'sches Gesetz.

Die Spannungsdifferenz, zu der sich zwei Metallplatten, wie sie in den Elementen zusammengestellt sind, laden, nennt man die elektromotorische Kraft des Elementes; sie ist die treibende Kraft im Element, sie sucht einen Ausgleich der Elektricität herzustellen und setzt die Elektricitätsmenge in Fluss.

Unter der Stärke eines elektrischen Stromes, unter seiner Intensität, begreift man die Elektricitätsmenge,

die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Stromkreises fliesst. Sie ist abhängig einmal natürlich von der Stärke der Quelle, von der E. M. K. (= Elektromotorische Kraft) derselben, und zweitens von der Grösse des Widerstandes, der ihrer Fortbewegung entgegentritt.

Die Intensität eines elektrischen Stromes ist, wie das grundlegende Ohm'sche Gesetz besagt, *der elektromotorischen Kraft direkt, dem Widerstand umgekehrt proportional.* Bezeichnen wir sie mit J, die E. M. K. mit E und den Widerstand mit W, so gilt:

$$J = \frac{E}{W}; \qquad E = J.W; \qquad W = \frac{E}{J} .$$

In dieser Form gilt die Gleichung jedoch nur, wenn der Strom einen metallischen Leiter durchfliesst, nicht aber, sobald er durch eine Flüssigkeit hindurchgeht. Flüssigkeiten, die den elektrischen Strom leiten, werden dabei gleichzeitig durch ihn zersetzt. Geht der elektrische Strom z. B. durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser hindurch, so wird dasselbe in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt.

Galvanische Polarisation — Polarisationsstrom.

Verbindet man einige galvanische Elemente mit zwei Platinplatten, die in Wasser tauchen, so scheidet sich an der einen Sauerstoff, an der anderen Wasserstoff in Form feiner Gasbläschen ab.

Durch das Beladen mit Wasserstoff- resp. mit Sauerstoffgas sind nun die Platten elektrisch different geworden, sie sind p o l a r i s i e r t. Sie bilden jetzt gewissermassen selbst wieder ein Element, ein sogenanntes

Sekundär-Element. Es setzt sich hier zusammen aus einer Platinplatte mit Sauerstoff, verdünnter Schwefelsäure als Flüssigkeit und einer Platinplatte mit Wasserstoff. Diese Kombination weist eine ganz beträchtliche E. M. K. auf. Den elektrischen Strom, den sie erzeugt, nennt man Polarisationsstrom zum Unterschiede von dem vom Element hindurch geleiteten polarisierenden Strom. Beide sind entgegengesetzt gerichtet, sie suchen sich zu vernichten.

Sekundäre Elemente — Akkumulatoren.

Man hat nun sekundäre Elemente geschaffen, deren Metallplatten sich nicht mit Schichten leichtflüchtiger Gase bedecken, sondern selbst eine chemische Veränderung erfahren.

Wirklich brauchbare Elemente dieser Art erhielt zuerst Planté, der zwei Bleiplatten in verdünnte Schwefelsäure eintauchen liess und den elektrischen Strom hindurchschickte. Hierbei oxydiert ein Teil des Sauerstoffes der zersetzten Schwefelsäure die mit dem positiven Pol verbundene Bleiplatte zu Bleisuperoxyd.

Der primäre Strom schafft also ein sekundäres Element von der Zusammensetzung: Bleisuperoxyd, verdünnte Schwefelsäure und Blei. Wird nach beliebiger Zeit der Stromkreis dieses sekundären Elementes geschlossen, so bildet sich an der Bleisuperoxydplatte Wasserstoff, an der Bleiplatte Sauerstoff. Diese wird jetzt zu Bleioxyd oxydiert, jene zu Bleioxyd reduziert. Die E. M. K. dieses Elementes beträgt etwa zwei Volt. Sind beide Platten in Bleioxyd verwandelt, so hört der Strom auf. Schickt man aber

wieder einen primären Strom, den Strom einiger galvanischer Elemente hindurch, so tritt wieder eine Umwandlung der Platten in Bleisuperoxyd und Blei ein. Man kann also derartige Elemente beliebig oft, wie man sagt, laden und entladen. Bei dem Ladungsvorgang wird in dem sekundären Element die zugeführte Elektricitätsmenge durch den sich abspielenden chemischen Prozess angehäuft oder aufgespeichert. Man nennt daher derartige Elemente Akkumulatoren (von accumulare anhäufen).

Am verbreitetsten sind zur Zeit wohl die Tudor-Akkumulatoren, die im Prinzip und im wesentlichsten auf dem Planté'schen Verfahren beruhen.

Die Akkumulatoren zeigen also, wie einmal durch den elektrischen Strom chemische Veränderungen hervorgerufen werden, andrerseits aber durch chemische Vorgänge Elektricität erzeugt wird.

Die Umsetzung der elektrischen Energie in chemische soll im folgenden eingehender behandelt werden.

Elektrolytische Dissociation.

Wir unterschieden schon vorher zwischen Leitern und Nichtleitern der Elektricität und teilten die Leiter ein in solche erster und zweiter Klasse.

Zu den Leitern erster Klasse gehören in erster Linie die Metalle, also vornehmlich einheitliche Stoffe in festem Zustande, zu den Elektrolyten zusammengesetzte Stoffe in flüssigem oder gelöstem Zustande, wie z. B. die Lösungen von Salzen, Säuren und Basen.

Einen gelösten Körper haben wir uns als teilweis in seine Jonen gespalten in der Lösung vorzustellen.

In einer wässrigen Chlornatriumlösung befinden sich sowohl NaCl-Moleküle als auch freie Na- und Cl-Jonen. Die NaCl-Moleküle sind elektrisch neutral, die freien Jonen aber teils positiv (die + Na-Jonen), teils negativ (die — Cl-Jonen) elektrisch geladen. Die Leitung der Elektricität in der Lösung wird ausschliesslich durch die freien Jonen vermittelt, die Leitfähigkeit einer Lösung ist also abhängig von der Zahl der freien Jonen. Ueber die Art der Messung des Dissociationsgrades d. h. des Verhältnisses der Anzahl der gespaltenen Molekeln zu der Zahl der überhaupt in der Lösung vorhandenen ist schon einiges gesagt bei der Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktserniedrigung und der Siedepunktserhöhung einer Lösung.

Eine beliebige Salzlösung enthalte n Moleküle eines Salzes gelöst, x sei der in seine Jonen zerfallene Bruchteil derselben; unzersetzte Moleküle sind dann $n - xn$ oder $n(1 - x)$ vorhanden. Da nun jede der zersetzten Molekeln in a Teilmolekeln oder Jonen gespalten ist, so sind axn Teilmolekeln, insgesamt also in der Lösung $n(1 - x) + axn$ Molekeln enthalten.

Das Verhältnis der demnach thatsächlich vorhandenen Molekeln zu der Anzahl, die vorhanden sein würde, wenn keine Molekel in ihre Jonen gespalten wäre, ist: $n(1 - x + ax)/n = 1 - x + ax$.
Setzen wir diese Grösse gleich i $(1 - x + ax = i)$,
so erhalten wir den Dissociationsgrad $x = \frac{i - 1}{a - 1}$.

a ist natürlich eine ganze Zahl, deren kleinster Wert gleich 2 ist, z. B. im Falle, dass wir es mit einer Chlornatriumlösung zu thun hätten.

Elektrolyse.

Führen wir mittelst metallischer Leiter zu zwei verschiedenen Punkten einer Lösung den elektrischen Strom, so wird er von den Jonen transportiert durch die Flüssigkeit hindurchgehen. Da diese entgegengesetzt elektrisch geladen sind, werden sie in entgegengesetzter Richtung wandern, die einen im Sinne der negativen Elektricität (von Faraday Anionen genannt), die anderen in entgegengesetzter Richtung (Kationen). Die Metallplatten, die Uebergangsstellen der Elektricität aus dem metallischen Leiter in den Elektrolyten, die beiden Elektroden, unterschied er dementsprechend in Anode und Kathode. Die Anionen wandern zur Anode, die Kationen zur Kathode. Zur Kathode gehen also die positiven, die Wasserstoff- und Metallionen, zur Anode die negativen Jonen, wie Chlor, Brom, Jod u. s. w.

Grundgesetze der Elektrolyse.

Faraday verdanken wir auch die ersten fruchtbringenden Versuche über die Leitung der Elektricität in Elektrolyten, die Auffindung der beiden elektrolytischen Grundgesetze:

1) *Die Mengen eines Stoffes, die in der gleichen Zeit durch verschiedene Ströme zersetzt werden, sind proportional der Stromstärke.*

2) *In gleichen Zeiten scheidet derselbe Strom eine gleiche Anzahl von chemischen Aequivalenten ab.*

Verhalten sich die Intensitäten verschiedener Ströme wie 1:2:3, so stehen auch die durch sie zersetzten Mengen zu einander in dem Verhältnis 1:2:3.

Geht derselbe Strom hintereinander durch mehrere

Elektrolyte, so stehen die ausgeschiedenen Mengen in demselben Verhältnis zu einander wie ihre Aequivalentgewichte.

Voltameter.

Die Betrachtung der verschiedenen gebräuchlichsten Voltameter wird diese Gesetzmässigkeit klar erkennen lassen. Die Voltameter dienen zur Messung der Intensitäten elektrischer Ströme; die praktische Einheit der Intensität ist das Ampère.

Betrachten wir eine Silbersalzlösung und eine Kupfersalzlösung, Lösungen, die als Voltameterflüssigkeiten dienen. Das Ag im Silbernitrat ist einwertig, das Cu im Kupfersulfat zweiwertig, $\frac{63,44}{2}$ g Cu sind 107,94 g Ag äquivalent. Der gleiche Strom muss also in derselben Zeit, in der er 107,94 g Ag abscheidet, 31,72 g Cu ausscheiden. Der Strom 1 Ampère scheidet in einer Minute 19,7 mg Cu und 67,1 mg Ag ab, Mengen, die sich verhalten wie 1:3,4. Das Verhältnis der Aequivalentgewichte 31,72:107,94 ist genau das nämliche 1:3,4.

Bestimmt man nun die Metallmenge, welche ein elektrischer Strom während einer gemessenen Zeitdauer abgeschieden hat, so kann man die Intensität dieses Stromes berechnen. Hierzu benutzt man das Silbervoltameter, das Kupfervoltameter, das Wasser- oder das Knallgasvoltameter.

Das Silbervoltameter.

In einem silbernen Tiegel, der gleichzeitig als Kathode dient, befindet sich eine etwa 20prozentige

Silbernitratlösung. Als Anode dient ein Stab aus Silber. Der Silbertiegel wird gewogen, die Lösung eingegossen, und der Strom eine zeitlang hindurchgeschickt. Die Lösung wird zurückgegossen, der Tiegel mit destilliertem Wasser abgespült, getrocknet und wieder gewogen. Aus der Gewichtszunahme wird die Stromintensität berechnet. Zu Grunde gelegt wird hierbei, dass der Strom 1 Ampère 67,1 mg Ag in 1 Minute, 1,118 mg Ag in 1 Sekunde ausscheidet.

Der Strom sei t Minuten durch die Flüssigkeit hindurchgegangen und habe m mg Silber abgeschieden. Die Stromstärke ist dann $i = \frac{m}{t\,.\,67{,}1}$ Ampère.

Das Kupfervoltameter.

Als Anode dienen gewöhnlich zwei miteinander verbundene Kupferplatten, zwischen ihnen befindet sich die Kathode, meist eine Platinplatte, deren Gewichtszunahme (durch die ausgeschiedene Kupfermenge) bestimmt wird. Als Elektrolyt dient eine fast gesättigte, wässrige Kupfersulfatlösung.

Wasser- und Knallgasvoltameter.

Mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser wird zwischen Platinelektroden zersetzt. Der entwickelte Wasserstoff und Sauerstoff wird entweder getrennt aufgefangen (beim Wasservoltameter), oder beide zusammen (Knallgasvoltameter).

Bei diesen Voltametern wird das Volum der entwickelten Gasmenge gemessen, und zwar beim Knallgasvoltameter das des Gasgemenges, beim Wasservoltameter das des Wasserstoffs. Das gemessene Gasvolum

muss auf 0° C. und 760 mm Druck reduziert werden, auch ist die Spannkraft des Wasserdampfes im Gase zu berücksichtigen, ebenso einige andere Korrektionen. Der Strom 1 Ampère zersetzt in 1 Minute 5,59 mg Wasser. Das hierbei entwickelte Knallgas nimmt bei 0° und 760 mm Druck 10,44 ccm ein. In einer Sekunde entwickelt derselbe Strom 0,174 ccm Knallgas, indem er 0,0933 mg Wasser zersetzt.

Neuerdings nimmt man als Flüssigkeit für diese Voltameter auch mit Natronlauge versetztes Wasser. Als Elektroden werden hierbei grosse Nickelplatten verwendet. Mit einer Säure oder Base wird das Wasser versetzt, weil reines Wasser den Strom sehr schlecht, wahrscheinlich gar nicht leitet.

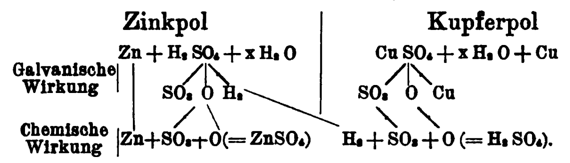
Stromerzeugung im Element.

Wie erklären wir nun die Vorgänge bei der Entstehung des Stromes in einem galvanischen Element, z. B. dem Daniell'schen? Sobald wir Zink- und Kupferpol desselben leitend verbinden, sucht sich die herrschende Spannungsdifferenz auszugleichen. Der Strom kreist und muss dabei durch die (verd.) Schwefelsäure und die Kupfersulfatlösung hindurchgehen. Die Schwefelsäure wird hierbei zersetzt in H_2, SO_3 und O, das Kupfersulfat in Cu, SO_3 und O. Dieses ist die galvanische Wirkung im Element. Gleichzeitig tritt eine chemische Wirkung ein, das SO_4 löst Zn von der Zinkplatte zu Zn SO_4, und der Wasserstoff verbindet sich mit dem SO_4 des Kupfersulfats zu Schwefelsäure (H_2SO_4).

Schematisch können wir dieses so darstellen:

Daniell'sches Element.

Thonzelle



Widerstandsmessung.

Als Widerstandseinheit benutzt man das Ohm d. h. den Widerstand einer 1,063 m langen Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt bei 0°, daneben aber auch denjenigen einer 1 m langen Quecksilbersäule (Querschnitt ebenfalls 1 qmm) bei 0°, die Siemens-Einheit (S. E.).

Spezifischer Widerstand, spezifische Leitfähigkeit.

Der Widerstand (W) eines Leiters von der Form eines Cylinders von der Länge l (m) und dem Querschnitt q (qmm) ist gleich $\sigma \frac{l}{q}$, wo σ den spezifischen Leitungswiderstand der betreffenden Substanz bedeutet.

Das spezifische Leitvermögen (k) ist der reziproke Wert des spezifischen Leitungswiderstandes (σ).

Misst man den Widerstand eines Drahtes, dessen Querschnitt und Länge, so kann man seinen spezifischen Widerstand $\sigma = \frac{q}{l} W$ berechnen.

In gleicher Weise kann man auch den spezifischen Leitungswiderstand ($\sigma = W \frac{q}{l}$), resp. das spezifische Lei-

tungsvermögen oder die spezifische Leitfähigkeit, wie man auch sagt, von Flüssigkeiten ($k = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{W} \cdot \frac{l}{q}$) bestimmen.

Da aber bei diesen die Leitfähigkeit von der Menge des gelösten Stoffes abhängt, misst man die Leitfähigkeit von Lösungen, die ein Molekulargewicht des betreffenden Stoffes in Grammen gelöst enthalten. Man bezeichnet als molekulare Leitfähigkeit eines Elektrolytes diejenige, welche ein Molekulargewicht in Grammen zeigt, wenn die Menge, die dieses gelöst enthält, sich zwischen zwei Elektroden befindet, die 1 cm voneinander entfernt sind. Haben wir eine Flüssigkeitssäule von der Länge l und dem konstanten Querschnitt q, welche den Widerstand W hat, so ist das spezifische Leitungsvermögen derselben $k = \frac{1}{W} \cdot \frac{l}{q}$. Lösen wir ein Molekulargewicht eines beliebigen Stoffes in einem Liter, und bringen wir diese Menge zwischen die beiden Elektroden (die 1 cm voneinander entfernt sind), so wird der Querschnitt der Flüssigkeit 1000 qcm betragen. Wir haben dann $L = 1000 . k$, wo k das spezifische Leitungsvermögen eines Würfels dieser Flüssigkeit von 1 cm Kantenlänge bedeutet.

Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit.

Lösen wir ein Grammmolekulargewicht in n Litern, so müssen wir natürlich n Liter der Lösung zwischen die beiden Elektroden bringen, um wirklich ein Molekulargewicht dazwischen zu haben. Dann ist die **molekulare** Leitfähigkeit $\lambda = v . n . k$, wo v wieder 1 **Liter** bedeutet.

Zur Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit dient fast ausschliesslich eine von Kohlrausch angegebene Methode. Die bei der Leitung der Elektricität durch Elektrolyte an den Elektroden auftretenden Polarisationserscheinungen mussten vermieden werden, daher wendet man schnell wechselnde Ströme an, die gewöhnlich die inducierte Rolle eines kleinen Induktionsapparates liefert. Die einzelnen Stromstösse sind entgegengesetzt gerichtet. Der durch einen Stromstoss erzeugte Polarisationsstrom wirkt diesem entgegen, er wirkt in gleichem Sinne wie der folgende Stromstoss, der dem ihm vorhergehenden entgegengesetzt gerichtet ist. Der Polarisationsstrom addiert sich deshalb dem folgenden Stromstoss. Als Elektroden benutzt man grosse, gut platinierte d. h. mit Platinschwarz überzogene Platinbleche. Die Anordnung, welche man bei molekularen Leitfähigkeitsmessungen beobachtet, entspricht der Wheatstone-Kirchhoff'schen Brückenschaltung, deren man sich vielfach bei Widerstandsmessungen bedient (vergl. nachstehendes Schema).

Wheatstone-Kirchhoff'sche Brücke.

E sei die Stromquelle, etwa 2 Bunsen'sche Elemente, J ein Induktionsapparat, Rh ein Rheostat (d. i. ein aus bekannten Einzelwiderständen verschiedener Grösse bestehender Widerstandssatz), W das Widerstandsgefäss mit dem Elektrolyten und T ein Telephon. a b sei ein Widerstand, gewöhnlich ein ausgespannter, möglichst gleichmässiger Draht. Durch Verschieben des Schleifkontaktes S kann man das Verhältnis der

beiden Drahtabschnitte a und b und somit das Verhältnis der Widerstände beider beliebig ändern.

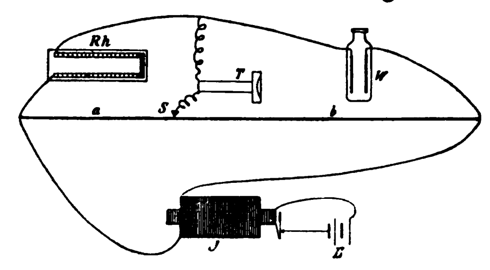


Fig. 18.

Man sucht dasjenige Verhältnis a:b, bei welchem kein Strom durch das Telephon geht. Dies erkennt man daran, dass der Ton verschwindet.

Es ist dann $W : b = R : a$,

$$\text{also } W = \frac{R \, . \, a}{b}.$$

Der einzuschaltende Rheostatenwiderstand (R) ist dabei möglichst so zu wählen, dass a:b dem Werte 1, möglichst nahe kommt.

Um in bequemer Weise Drähte grösserer Länge, die ein genaueres Abgleichen der Strecken a und b ermöglichen, anwenden zu können, windet man sie auf eine drehbare, isolierende Marmorwalze. Der Kontakt (S) läuft auf dem Draht entlang (siehe Figur 19).

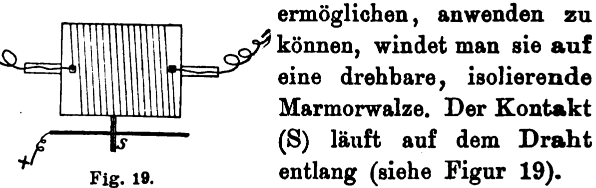


Fig. 19.

Bei sonstigen einfachen Widerstandsmessungen benutzt man an Stelle des Bell'schen Telephons ein Galvanometer. Man verschiebt dann den Kontakt solange, bis

kein Strom mehr durch das Galvanometer geht, die Magnetnadel also keine Ablenkung mehr zeigt.

Die Leitfähigkeit des Elektrolyten, dessen Widerstand $W = \frac{R \cdot a}{b}$ gefunden wurde, ist $L = \frac{b}{a \cdot R}$.

Widerstandsgefässe und Widerstandskapazität derselben.

Die zur Messung molekularer Leitfähigkeiten gebräuchlichen Gefässe haben nicht etwa derartige Dimensionen, dass sich zwischen den Elektroden ein Liter Flüssigkeit befindet. Es steht aber die Leitfähigkeit der zwischen den Elektroden des Widerstandsgefässes befindlichen Flüssigkeitsmenge zu der spezifischen Leitfähigkeit in einem bestimmten Verhältnis. Letzteres ist bedingt durch die Grösse der Elektroden und deren Abstand von einander.

Um die gemessene Leitfähigkeit auf die spezifische reduzieren zu können, muss man die Widerstandskapazität (γ) des Gefässes, den Widerstand der Quecksilbermasse von 0°, welche den Raum zwischen den beiden Elektroden gerade ausfüllen würde, kennen. Mit ihr multipliziert ergiebt die Leitfähigkeit die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten. Wir haben

$$k = L \cdot \gamma = \frac{\gamma \cdot b}{a \cdot R}.$$

Die molekulare Leitfähigkeit ist dann gegeben durch die Formel

$$\lambda_v = v \cdot k = \frac{v \cdot \gamma \cdot b}{a \cdot R},$$

worin λ_v die molekulare Leitfähigkeit bei der Verdünnung v, und v die Anzahl Liter bedeutet, in der ein Grammmolekulargewicht des Elektrolyten gelöst ist.

Zur Bestimmung der Widerstandskapazität solcher Gefässe misst man nicht den Widerstand der betreffenden Quecksilbermasse, der häufig zu gering sein würde, als dass er genau genug gemessen werden könnte, sondern man bestimmt in den betreffenden Widerstandsgefässen allgemein den Widerstand der Lösung eines Elektrolyten, dessen spezif. Leitvermögen bekannt ist. Ergiebt die betreffende Flüssigkeit von dem Leitvermögen k in dem Widerstandsgefässe den Widerstand W, so ist die Widerstandskapazität γ des Gefässes

$$\gamma = W \,.\, k \quad .$$

Am häufigsten werden zu Widerstandskapazitätsbestimmungen nach F. Kohlrausch folgende Lösungen benutzt:

1. Verdünnte Schwefelsäure (30,4 % H_2SO_4).
(Spez. Gew. 1,224.)
2. Essigsäurelösung von 16,6 % $C_2H_4O_2$.
(Spez. Gew. 1,022.)
3. Gesättigte Kochsalzlösung von 26,4 % $NaCl$.
(Spez. Gew. 1,201.)
4. Bittersalzlösung von 17,3% $MgSO_4$ (wasserfrei).
(Spez. Gew. 1,187.)

Auf Quecksilber von 0° bezogen ist das Leitvermögen dieser Lösungen bei der Temperatur t° für

1. die Schwefelsäurelösung
$k = 0{,}00006914 + 0{,}00000113\,(t - 18°)$,
2. die Essigsäurelösung
$k = 0{,}000000152 + 0{,}0000000027\,(t - 18°)$,
3. die gesättigte Kochsalzlösung
$k = 0{,}0000202 + 0{,}00000045\,(t - 18°)$,

4. die Bittersalzlösung

$$k = 0{,}0000046 + 0{,}00000012\,(t - 18^{\circ}).$$

Die Formen der gebräuchlichsten Widerstandsgefässe zeigen folgende 3 Figuren. Die beiden Gefässe Fig. 20 und 21 dienen für schlecht leitende Elektrolyte, ihre Elektroden sind nahe an einander gerückt. Figur 22 zeigt ein Widerstandsgefäss für besser leitende Flüssigkeiten. Die Elektroden sind hier verstellbar, so dass ihre Entfernung von einander möglichst gross gemacht werden kann.

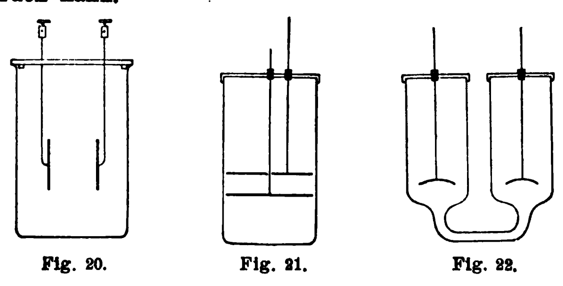


Fig. 20. Fig. 21. Fig. 22.

Aequivalent-Leitvermögen.

Ausser dem molekularen berechnet man häufig das Aequivalent-Leitvermögen. Beide stehen in enger Beziehung zu einander. Die molekulare Leitfähigkeit ist $\lambda_V = v \cdot k$, wenn in einem Liter eine Grammmolekel gelöst ist. Sind m Grammmolekeln gelöst, ist sie $\lambda_V = \frac{v \cdot k}{m}$. Setzt man an Stelle der gelösten Molekulargewichte (m) die Anzahl ihrer Aequivalente (sie sei n), so erhält man das Aequivalent-Leitvermögen. Für einwertige Stoffe ist n gleich m, demnach das molekulare Leitvermögen solcher Stoffe mit ihrem Aequivalent-Leitvermögen identisch.

Leitfähigkeit des Lösungsmittels.

Bei derartigen Leitfähigkeitsmessungen darf man nicht annehmen, dass der Elektrolyt allein die Elektrizität leitet. An der Leitung derselben nimmt auch das Lösungsmittel teil. An den für die molekularen Leitfähigkeiten erhaltenen Werten ist deshalb eine diesbezügliche Korrektion anzubringen. Man hat bei Leitfähigkeitsmessungen erst das Leitvermögen der zur Herstellung der Lösungen dienenden Flüssigkeit zu bestimmen. Bei Wasser z. B. ist anzunehmen, dass stets auch ein kleiner Teil desselben in seine Jonen ($\overset{+}{H}$) und ($\overline{OH}$) gespalten ist; denn auch das reinste, bisher dargestellte Wasser liess stets ein, wenn auch sehr geringes Leitvermögen erkennen.

Speziell Kohlrausch hat sich mit der Bestimmung des Leitvermögens des Wassers beschäftigt und für das reinste bisher dargestellte Wasser dasselbe zu 0,000 000 000 00 14 bei 0° C und 0,000 000 000 00 58 bei 25° bestimmt. Gewöhnlich beträgt das Leitvermögen des destillierten Wassers 0,000 000 000 1 bis 0,000 000 000 5, steigt aber auch bis zu 0,000 000 00 10.

Aenderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur.

Auch die Temperatur ist auf das Leitvermögen von grossem Einfluss. Bei Elektrolyten wächst die Leitfähigkeit meist angenähert linear mit der Temperatur. Es gilt also folgende Formel $\lambda_t = \lambda_0 (1 + b\,t)$, worin b den Temperaturkoëfficienten bedeutet. Da aber die meisten Leitfähigkeitsmessungen bei der Anfangstemperatur 18° ausgeführt sind, so schreibt man

$$\lambda_t = \lambda_{18^\circ} \left(1 + b\,(t - 18)\right).$$

Beobachtet man die Leitfähigkeit eines Elektrolyts einmal bei 18° und einmal bei höherer Temperatur, so kann man b berechnen und mit Hilfe von b die Leitfähigkeiten für die verschiedenen Temperaturen.

Der Temperaturkoëffizient ist für die verschiedenen Elektrolyte nur wenig verschieden. An sich aber hat er einen ziemlich beträchtlichen Wert, nämlich 0,025. Die Leitfähigkeit ändert sich also für 1° Temperaturerhöhung schon um mehr als 2% ihres Wertes, weshalb bei Ausführung der Messungen die Temperatur konstant erhalten werden muss. Man bringt die Widerstandsgefässe deshalb in Thermostaten, Apparate die das Innehalten konstanter Temperaturen ermöglichen.

Aenderung der Leitfähigkeit mit der Verdünnung. Leitfähigkeit unendlich verdünnter Lösungen.

Mit wachsender Verdünnung der Lösung ändert sich die molekulare Leitfähigkeit gleichfalls. Sie nimmt zu, bis sie bei sogenannter unendlicher Verdünnung ihren Grenzwert erreicht. Sind nämlich alle Molekeln in ihre Jonen gespalten, so muss ja auch bei weiterer Verdünnung die molekulare Leitfähigkeit dieselbe bleiben, weil die Zahl der freien Jonen nicht mehr vergrössert werden kann.

Bei geringerer Verdünnung, bei der weniger Molekeln dissociert, also weniger Jonen zur Leitung der Elektrizität vorhanden sind, muss die Leitfähigkeit naturgemäss kleiner sein als bei unendlicher Verdünnung.

Für viele Elektrolyte lässt sich die Verdünnung

praktisch so weit treiben, dass die Endleitfähigkeit experimentell bestimmt werden kann.

Ist der Elektrolyt vollständig dissociiert, so wird die in der Zeiteinheit transportierte Elektrizitätsmenge nur von der Geschwindigkeit abhängen, mit der sich die Jonen in der Lösung bewegen, da jedes Jon die gleiche Elektrizitätsmenge befördert. Dementsprechend fand Kohlrausch: „Die Leitfähigkeiten der neutralen Salze setzen sich additiv aus zwei Werten zusammen, von denen einer nur vom Metall oder positiven Jon, der andere vom Säureradikal oder negativen Jon abhängt“. Wenn wir mit u und v die Geschwindigkeiten bezeichnen, mit denen die positiven und negativen Jonen zu den beiden Elektroden hinwandern, so gilt also für die unendlich verdünnten Lösungen die Formel $\lambda_\infty = u + v$.

Für koncentriertere Lösungen nimmt das Kohlrausch'sche Gesetz die Form an $\lambda_v = x\,(u + v)$, wo x den in seine Jonen zerfallenen Bruchteil des Elektrolyts darstellt. Eigentlich ist unsere Gleichung auch für die grössten Verdünnungen in dieser Form zu schreiben, doch ist ja in diesem Falle, wo alle Molekeln in ihre Jonen gespalten sind, $x = 1$. Durch die Messung der Endleitfähigkeit eines Elektrolyts kennen wir demnach die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der denselben konstituierenden Jonen.

Wanderungsgeschwindigkeit der Jonen.

Eine zweite dieselben Grössen betreffende Gleichung würde uns gestatten, die Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Jonen selbst zu berechnen. Hittorf hat nun gezeigt, dass sich die Wanderungsgeschwindigkeiten der Jonen, und zwar diejenige des Anions zu der des

Kations verhalten wie der Verlust an der Kathode zu dem an der Anode. Man könnte darnach, dass an den Elektroden stets einander äquivalente Mengen der Bestandteile eines Elektrolytes ausgeschieden werden, annehmen, dass diese Bestandteile sich in der Lösung mit gleicher Geschwindigkeit zu den beiden Elektroden hinbewegen, die einen zu dem positiven, die anderen zu dem negativen Pole wandernd, und man hat dies auch wohl früher geglaubt. Dem ist aber nicht so. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Jonen sind vielmehr sehr verschieden gross. Die Thatsache, dass äquivalente Mengen der Jonen an den Elektroden abgeschieden werden, steht damit keineswegs im Widerspruch. Es ist experimentell nachweisbar, dass sich die Konzentrationen der Lösung an den beiden Elektroden ändern, wenn man den elektrischen Strom längere Zeit hindurchleitet. An der einen z. B. der Anode wird die Lösung koncentrierter werden, an der Kathode dagegen verdünnter.

Zwei Jonen, die zusammen einen Elektrolyten bilden, sollen in einer gewissen Zeit zusammen den Weg 1 zurücklegen. Hat das eine den Weg 1/n durchwandert, so hat sich demnach das andere um die Strecke 1—1/n fortbewegt. Nach dieser Zeit müssen sich auf der einen Seite 1/n Aequivalente mehr, auf der anderen 1—1/n Aequivalente weniger befinden als vorher.

Nennen wir v die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions und u die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations, so ist

$$\frac{u}{v} = \frac{1/n}{1-1/n}.$$

Gewöhnlich rechnet man nicht mit Verlusten, sondern mit den übergeführten Mengen. Bezeichnen wir nun mit a den Teil eines Grammäquivalentes des Kations, der zur Kathode übergeführt ist, mit 1—a den Teil des zur Anode übergeführten Anions, so können wir kurzweg schreiben

$$\frac{u}{v} = \frac{1/n}{1-1/n} = \frac{a}{1-a}, \text{ und}$$

$$u + v = \lambda_\infty,$$

worin λ_∞ die Leitfähigkeit der unendlich verdünnten Lösung des Elektrolytes bedeutet, und erhalten

$$v = \lambda_\infty (1-a) = \lambda_\infty (1-1/n) \quad ,$$

$$u = \lambda_\infty \cdot a \quad = \frac{\lambda_\infty}{n} \quad .$$

Sind so die Wanderungsgeschwindigkeiten etwa für die Jonen Na und Cl, die Spaltungsprodukte des Chlornatriums (Na Cl), bestimmt, dann lassen sich die Werte für die Wanderungsgeschwindigkeiten anderer Jonen leicht durch Leitfähigkeitsbestimmungen unendlich verdünnter Lösungen ermitteln. Bestimmen wir dieselbe z. B. für Na Br, Na J, $NaNO_3$ u. s. w. zu λ_∞, λ'_∞, λ''_∞ u. s. w., so können wir daraus gemäss der Gleichung $\lambda_\infty = u + v$ die Wanderungsgeschwindigkeiten für Br, J, NO_3 u. s. w. erhalten. Ebenso gestatten uns andrerseits die Endleitfähigkeiten von K Cl, Li Cl und ähnlichen Elektrolyten die Wanderungsgeschwindigkeiten für K, Li und andere Jonen zu berechnen.

So untersuchten Nernst und Loeb zehn verschiedene Silbersalze auf ihre Leitungsfähigkeit, um für die Wanderungsgeschwindigkeit des Ag-Jons einen mög-

lichst genauen Wert zu erhalten, und fanden Ag gleich 59,1 . 10^{-7} bei 25° C.

Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Na- und K-Jonen bei 25° sind 48,6 resp. 70,6 . 10^{-7}, für Cl und NO_3 70,2 und 65,1 . 10^{-7}.

Die Wanderungsgeschwindigkeit steht natürlich in Zusammenhang mit der chemischen Konstitution der Jonen, doch sei hier nur beispielshalber einiges angeführt. So sind die Beweglichkeiten isomerer Jonen dieselben, für Buttersäure und Iso-Buttersäure z. B. gleich 35,5. Nimmt die Zahl der in einem Jon enthaltenen Atome zu, so nimmt dessen Geschwindigkeit ab. Die eben erwähnte Geschwindigkeit der Buttersäure (35,5) ist bedeutend kleiner als diejenige der Ameisensäure ($C H_2 O_2$), die gleich 55,9 ist, oder als diejenige der Essigsäure ($C_2 H_4 O_2$) 43,1.

Absolute Wanderungsgeschwindigkeit der Jonen.

Auch die absolute Geschwindigkeit der Jonen ist vielfach berechnet und zum Teil auch direkt gemessen worden.

Die absolute Geschwindigkeit giebt den Weg (in cm), den die Jonen unter dem Einfluss der treibenden Kraft eines Volt in einer Sekunde zurücklegen.

Die absoluten Geschwindigkeiten der schon oben erwähnten Jonen bei äusserster Verdünnung geben folgende Werte:

Ag 0,00057 ; Na 0,00045 ; K 0,00066 ; Cl 0,00069 und $N O_3$ 0,00064.

Dissociationsgrad.

Bei unendlicher Verdünnung ist die Leitfähigkeit

direkt gleich der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten

$$\lambda_\infty = u + v \quad .$$

Die bei der Verdünnung v gemessene Leitfähigkeit ist $\lambda_v = x\,(u + v)$. Kennen wir die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, und messen wir diejenige bei einer beliebigen Verdünnung, so kennen wir den Dissociationsgrad bei dieser Verdünnung $x = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$, das Verhältnis der wirklich in ihre Jonen gespaltenen Molekeln zu der Anzahl der überhaupt spaltbaren. Arrhenius nannte dieses Verhältnis den Aktivitätskoëfficienten. Er wächst mit steigender Verdünnung.

Ostwald's Verdünnungsgesetz.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von dem Grad der Verdünnung gesetzmässig darzustellen, hat zuerst Ostwald versucht. Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die Gase suchte er auch für binäre gelöste Elektrolyte nachzuweisen und berechnete für diese eine von der Verdünnung unabhängige Dissociations- oder Affinitätskonstante.

Er fand: *das Produkt der aktiven Massen der Dissociationsteile eines Gases dividiert durch die aktive Masse der nicht dissociierten Bestandteile ist gleich einer Konstanten.*

Haben wir einen binären d. h. einen sich in zwei Jonen spaltenden Elektrolyten, und nennen wir c_1 die aktive Masse des einen, c_2 die des anderen Jons und c diejenige des nicht dissociierten Teiles, so können wir schreiben $\frac{c_1 \cdot c_2}{c} = K$ oder, da die beiden freien Jonen

in gleichen molekularen Mengen in der Lösung vorhanden sind, $\frac{c_1^2}{c} = K$, wo K eine von der Verdünnung unabhängige Konstante ist. Für c_1 ist $\frac{x}{v}$ einzusetzen, wenn x den Dissociationsgrad des Elektrolyten, von dem eine Grammmolekel in v Litern gelöst ist, bedeutet. $\frac{x}{v}$ giebt die Masse jedes der beiden Jonen. Diejenige des nicht dissociierten Teiles ist dann $\frac{1-x}{v}$. Setzen wir diese Werte ein in unsere Gleichung $\frac{c_1^2}{c} = K$, so wird $\frac{x^2/v^2}{\frac{1-x}{v}} = \frac{x^2}{(1-x)\,v} = K$. Setzen wir weiterhin für x ein $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$, so erhalten wir $\frac{\lambda_v^2/\lambda^2_\infty}{(1-\lambda_v/\lambda_\infty)\,v} = K$ oder $\frac{\lambda_v^2}{\lambda_\infty\,(\lambda_\infty-\lambda_v)\,v} = K$.

Die Gültigkeit dieser Formel hat sich nur für schwach dissociierte Elektrolyte bestätigen lassen. Für die stärkeren Säuren und Basen sowie deren Salze sind bedeutende Abweichungen konstatiert worden. Hier passt sich den Verhältnissen ziemlich gut folgende, etwas abgeänderte, empirisch aufgestellte Formel an $\frac{(\lambda_v/\lambda_\infty)^2}{(1-\lambda_v/\lambda_\infty)\sqrt{v}} = K$.

Noch besser soll nach van't Hoff die Formel $\frac{(\lambda_v/\lambda_\infty)^3}{(1-\lambda_v/\lambda_\infty)^2\,v} = K$ den Thatsachen entsprechen, die

sich in eine sehr übersichtliche Form bringen lässt, wenn man sie, wie Kohlrausch vorschlägt, schreibt $\frac{C_j}{C_s} = \frac{K}{C_s^{1/3}}$. Beachtet man, dass $C^{1/3}$ die lineare Dichtigkeit der Moleküle oder $C^{-1/3}$ den mittleren Abstand derselben r darstellt, so erhält man $\frac{C_j}{C_s} = K \cdot r_s$.

Es haben sich auch einige Beziehungen zwischen der Dissociationskonstanten und der chemischen Konstitution herausgestellt.

Analyse durch Elektrolyse.

Bei der Leitung des Stromes durch Elektrolyte wandern die positiven Metallionen zur Kathode, die Anionen zur Anode und scheiden sich dort ab. Gleichzeitig tritt natürlich Spaltung anderer Moleküle ein, es bilden sich neue Jonen, die sich in gleichem Sinne in Bewegung setzen und an den Elektroden sich abscheiden. Eine ständige Zersetzung der Lösung des Elektrolyten geht vor sich, die Elektrolyse.

Diese Zerlegung chemischer Verbindungen durch den elektrischen Strom in ihre Bestandteile benutzt man zu analytischen Untersuchungen. Aufgabe der analytischen Chemie ist es ja, die einzelnen Bestandteile chemischer Substanzen qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Für die Analyse von Erzen hat die elektrolytische Methode unstreitig bedeutende Vorteile aufzuweisen, z. B. die, dass man mehrere Lösungen neben einander elektrolysieren und die elektrolytische Zersetzung auch über Nacht vor sich gehen lassen kann, also zu einer Zeit, wo man selbst nicht zugegen ist.

Will man eine Lösung elektrolysieren, so lässt man zwei aus Platin gefertigte Elektroden in ein Gefäss mit der Lösung eintauchen und verbindet sie mit den beiden Polen einer Stromquelle z. B. eines Akkumulators. Das Metall scheidet sich an der Kathode ab. Damit dasselbe gut haftet, wählt man als Kathoden Platinelektroden von möglichst grosser Oberfläche und benutzt dazu Platinbleche von der Form eines geraden Cylinder- oder geraden Kegelmantels oder nimmt grössere, glatt polierte Platinschalen. Als positive Elektrode dient in letzterem Falle gewöhnlich eine kreisförmige Scheibe, während man einen spiralförmig gewundenen, dicken Platindraht als Anode anwendet, wenn als Kathode ein Cylindermantel dient.

Ein einfaches Beispiel der Elektrolyse gewährt die Zersetzung einer Zinkchloridlösung. Zersetzt man eine wässrige Lösung dieses Salzes, so scheidet sich an der negativen Elektrode ein Aequivalent metallischen Zinks ab, während an der positiven Elektrode ein Aequivalentgewicht Chlor frei wird.

Sekundäre Erscheinungen bei Elektrolysen.

Dergleichen einfache Beispiele aber sind selten, da in den meisten Fällen die eine Art der frei werdenden Jonen für sich nicht existenzfähig ist. Diese gehen dann mit anderen Elementen Verbindungen ein, so dass man an den Elektroden zum Teil nicht die durch den elektrischen Strom wirklich ausgeschiedenen Jonen erhält, sondern Verbindungen derselben mit anderen Grundstoffen. Neben den elektrolytischen Vorgängen treten eben noch sekundäre Erscheinungen auf. Die

Jonen sind sehr reaktionsfähig. Sie können auf alle die Stoffe chemisch einwirken, mit denen sie in Berührung kommen, sie können sich sowohl miteinander vereinigen resp. zersetzen, als auch mit dem Lösungsmittel, dem in Lösung befindlichen Stoff oder auch mit den Elektroden reagieren.

In den meisten Fällen vereinigen sich die gleichartigen, freien Jonen selbst untereinander, also z. B. H und H zu H_2, oder sie wirken auf einander ein. So liefert die Elektrolyse der Essigsäure ($C_2 H_4 O_2$) die Jonen H und $C_2 H_3 O_2$ ($= CH_3 . CO_2$). Zwei Jonen der letzteren Art geben gemäss der Formel

$$2\,CH_3 . CO_2 = C_2 H_6 + 2\,CO_2$$

Aethan und Kohlendioxyd; so dass man also diese Gase als Produkte bei der Elektrolyse an der positiven Elektrode erhält.

Häufig wirkt auch das eine oder das andere der abgeschiedenen Jonen auf das Lösungsmittel zersetzend ein. Zersetzen wir z. B. eine wässerige Chlornatrium- oder Bromnatriumlösung, so sollte sich an der negativen Elektrode metallisches Natrium abscheiden. Metallisches Natrium wirkt aber auf Wasser zersetzend ein unter Bildung von Natrium-Hydroxyd, während gleichzeitig freier gasförmiger Wasserstoff entweicht. Demgemäss erhält man bei der Elektrolyse dieser Salze nicht das betreffende Metall, es lässt sich nur die Bildung freien Wasserstoffs beobachten.

Ferner können die Jonen auf das in Lösung befindliche Salz einwirken, mit den Bestandteilen des Elektrolyts reagieren oder auf die Elektroden eine Einwirkung ausüben.

Auch findet durchaus nicht immer nur einer dieser sekundären Vorgänge statt, vielmehr verlaufen gewöhnlich mehrere derselben gleichzeitig neben einander. So liefert die Elektrolyse der Salpetersäure (HNO_3) an der Kathode 8 H, an der Anode $8 NO_2 + 8 O$. Der elektrolytisch abgeschiedene Wasserstoff wirkt wieder auf die vorhandene Salpetersäure ein unter Bildung von Ammoniak $8 H + HNO_3 = NH_3 + 3 H_2O$.

Ist nun noch ein Sulfat oder Schwefelsäure zugegen, so bildet sich weiterhin Ammoniumsulfat.

Bernsteinsaures Natrium ($C_4 H_4 O_4 Na_2$) liefert elektrolysiert an der negativen Elektrode Natriumhydroxyd (NaOH) und Wasserstoff infolge des Wirkens des abgeschiedenen Natriums auf das Lösungswasser, und das an der positiven Elektrode auftretende Jon $C_2 H_4 (COO)_2$ zerfällt in Aethylen (C_2H_4) und Kohlendioxyd (2 CO_2).

So können durch den elektrischen Strom die verschiedenartigsten Umsetzungen hervorgerufen werden.

Synthesen durch Elektrolyse.

Auch synthetische Prozesse können auf diesem Wege eingeleitet und vollendet werden. Es sei ein Beispiel für einen Oxydationsprozess und eins für einen Reduktionsprozess aus der organischen Chemie angeführt.

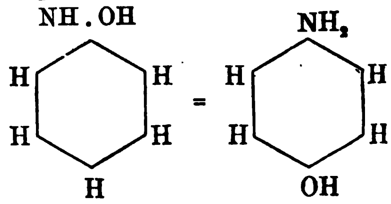
Mittelst elektrolytischen Sauerstoffs kann man gemäss folgender Gleichung p- Nitrotoluol zu p-Nitrobenzylalkohol oxydieren:

CH_3
H H
H H
NO_2
+ O =
CH_2OH
H H
H H
NO_2

Nitrobenzol lässt sich auf elektrolytischem Wege zu p-Amidophenol reduzieren. Es bildet sich zuerst Phenyl-Hydroxylamin

$$C_6H_5NO_2 + 4H = C_6H_5NH.OH + H_2O.$$

Durch Schwefelsäure wird dieses in das Sulfat des p-Amidophenols umgelagert:



Darstellung von Jodoform auf elektrolytischem Wege.

Sehr leicht lässt sich Jodoform elektrolytisch darstellen. Man benutzt hierbei als Anodenflüssigkeit eine Lösung von Soda (Natriumkarbonat) und Jodkalium in einem Gemisch von Alkohol und Wasser, als Kathodenflüssigkeit eine mässig konzentrierte Sodalösung.

Quantitative Analyse durch Elektrolyse oxalsaurer Doppelsalze.

Zur quantitativen Analyse eignen sich naturgemäss nur solche Lösungen, deren Elektrolyse ohne Bildung störender Zwischenprodukte von statten geht. Am geeignetsten erscheinen hierfür die Verbindungen der oxalsauren Doppelsalze. Störende sekundäre Prozesse bleiben bei der Zersetzung dieser Salze aus. Die oxalsauren Verbindungen werden zudem durch den Strom leicht zersetzt, auch werden die reduzierten Metalle durch die sich bildenden Zersetzungsprodukte nicht angegriffen.

Ist die Abscheidung des Metalls bei der Analyse beendigt, so wird die Elektrode mit Wasser und darauf mit Alkohol mehrmals abgespült, getrocknet und gewogen. Das abgeschiedene Metall ist von fremden Beimischungen gänzlich frei.

Reinmetallgewinnung auf elektrolytischem Wege. Kupfergewinnung.

Man hat daher angefangen, im Grossbetriebe auf elektrolytischem Wege die Reinmetallgewinnung zu betreiben.

In erster Linie stellt man jetzt so reines Kupfer dar. Man giesst das unreine, mit fremden Metallen gemischte Kupfer in grosse, dicke Platten, die als positive Elektroden in eine Lösung eintauchen. Ihnen stehen als negative Elektroden dünne Bleche aus reinem Kupfer gegenüber. Der Strom zersetzt die Lösung. An der negativen Elektrode scheidet sich reines Kupfer ab, an der positiven gehen gleiche Mengen Kupfer gleichzeitig in Lösung. Die Verunreinigungen des Kupfers wie Zinn, Silber, Blei setzen sich zu Boden, zum Teil gehen sie auch in Lösung. Als Stromquelle dienen hierbei im Grossbetrieb Dynamomaschinen. Eine solche, die im stande ist, eine Arbeit von etwa 10 Pferdekräften zu leisten, scheidet täglich ungefähr 6 Zentner Reinkupfer ab.

Elektrolyse geschmolzener Substanzen. Aluminiumgewinnung.

Auch geschmolzene Substanzen unterzieht man der Elektrolyse. So kann man mittelst des elektrischen Stromes aus geschmolzenem Chlorsilber das reine,

metallische Silber abscheiden. Hierbei benutzt man als Elektroden Silberplatten. Technisch wendet man die Elektrolyse geschmolzener Metallsalze hauptsächlich an zur Gewinnung schwer reduzierbarer Metalle z. B. des Magnesiums und Aluminiums. Man schmilzt Chlormagnesium in einem Porzellantiegel und elektrolysiert es, desgleichen gewinnt man Aluminium durch Elektrolyse seiner geschmolzenen Salze. Auf diesem Wege ist das Aluminium so billig darzustellen, dass man heute für 1 Kg dieses Metalls, das früher etwa 250 Mk. kostete, nur den etwa vierzigsten Teil hiervon zu zahlen hat. Auch Legierungen des Aluminiums stellt man so dar. In diesen Fällen scheidet man das eine Metall aus einem geschmolzenen Salz elektrolytisch ab und verwendet hierbei als Elektrode das andere Metall im geschmolzenen Zustande, mit dem man jenes legieren will. Benutzt man z. B. bei der Elektrolyse geschmolzener Thonerde als Kathode geschmolzenes Kupfer, so legirt sich das ausgeschiedene Aluminium mit dem geschmolzenen Kupfer, es bildet sich die Aluminiumbronze.

Galvanostegie — Galvanische Versilberung.

Zersetzt man eine wässerige Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd elektrolytisch, und benutzt man hierbei, wie beim Kupfervoltameter, eine Platinplatte als Kathode, so überzieht sich diese mit einem schön metallischen Kupferüberzug. An Stelle des Platinbleches kann man ebensogut eine Platte aus einem anderen Metall, ja überhaupt einen beliebigen anderen Körper anwenden, dessen Oberfläche den Strom leitet

oder leitend gemacht ist. Hierauf beruhen die Galvanostegie und die Galvanoplastik. Aufgabe der Galvanostegie ist es, auf elektrolytischem Wege gewisse Gegenstände mit einem fest haftenden, metallischem Ueberzuge zu versehen, also die verschiedensten Gegenstände zu vergolden, versilbern, verkupfern, vernickeln u. s. w. Soll ein Metallllöffel z. B. versilbert werden, so lässt man ihn in ein Silberbad tauchen und macht ihn zur Kathode. Ein Silberblech dient als Anode. Damit sich das Silber überall gleichmässig niederschlägt, ist erforderlich, dass der Gegenstand von jeglicher Verunreinigung frei ist.

Die Herstellung eines zur Versilberung gut brauchbaren Bades geschieht auf folgende Weise. Man löse etwa 10 g Silbernitrat in einem Liter destillierten Wassers. Zu dieser Lösung wird so viel von einer wässrigen Cyankalilösung zugesetzt, bis sich der Niederschlag des sich anfangs bildenden Cyansilbers wieder aufgelöst hat. Die Versilberung auf galvanischem Wege hat heutzutage fast alle anderen Verfahren verdrängt.

Ebenso bestehen besondere Vorschriften zur Herstellung von Bädern zum Vergolden, Vernickeln, Verkupfern u. s. w. Neben der Konzentration der Lösung, ist auch die Stromstärke von Wichtigkeit, und bestehen für die einzelnen Prozesse besondere Vorschriften hierüber.

Galvanoplastik.

Die Galvanoplastik sucht nicht festhaftende, sondern abnehmbare Metallüberzüge zu schaffen. Ein-

richtung und Vorgang sind dieselben wie bei der Galvanostegie. Der leitende oder metallisierte Gegenstand wird etwas eingefettet, um ein bequemes Abnehmen der niedergeschlagenen Metallschicht zu ermöglichen. Hier handelt es sich häufig um Anfertigung von Abdrücken von Gipsmedaillen oder von Figuren aus Marmor oder Holz. Um diese mit leitender Oberfläche zu versehen, um sie zu metallisieren, überpinselt man sie mit einer feinen Schicht von Graphitpulver, oder man überzieht sie auf chemischem Wege mit einer feinen, leitenden Schicht. Man überstreicht die Oberfläche mit der Lösung eines Metallsalzes und reduziert dieses auf das Metall. So kann man selbst von Früchten und Blumen metallische Abzüge herstellen.

Magnetisch-Chemische Erscheinungen.

Paramagnetismus — Diamagnetismus.

Früher kannte man nur Eisen und Stahl als magnetisierbare Körper. Erst später fand Faraday, als er sehr kräftige Magnete auf die verschiedenen Körper induzierend wirken liess, dass bei allen Stoffen eine Induktion stattfinde, allerdings in zweifacher Weise. Bringt man nämlich die verschiedenen Körper zwischen die Pole eines starken Magneten, so stellen sie sich teils a x i a l d. h. in die Verbindungslinie der Pole, teils ä q u a t o r i a l d. h. senkrecht zu dieser Verbindungslinie. Erstere, wie das Eisen, bezeichnet man nach Faraday als paramagnetische, letztere als diamagnetische Körper.

Magnetismus von Gasen und Flüssigkeiten.

Ebenso wie die festen Körper verhalten sich die Flüssigkeiten und Gase, sie sind teils para-, teils diamagnetisch. Doch ist zu bemerken, dass dieses Verhalten gewissermassen relativ ist, insofern paramagnetische Stoffe in einem stärker paramagnetischen Mittel das Verhalten diamagnetischer Stoffe zeigen. So fand Faraday, dass sich Stickstoff in Kohlensäure diamagnetisch, in Steinkohlengas aber paramagnetisch erwies.

Spezifischer Magnetismus chemischer Verbindungen. Magnetismus von Lösungen.

Hier handelt es sich um die Frage nach Beziehungen zwischen der chemischen Natur eines Stoffes und der Intensität des Magnetismus. Darüber angestellte Untersuchungen rühren hauptsächlich von G. Wiedemann her. Er untersuchte eine Reihe chemischer Verbindungen und bestimmte den spezifischen Magnetismus derselben d. h. die Intensität des Magnetismus der Masseneinheit. Frühere Befunde wurden von ihm bestätigt, nämlich dass

die stattfindende Anziehung der Anzahl der magnetischen Molekeln proportional ist, sowie dass

bei Lösungen verschiedener Konzentrationen der Magnetismus der gelösten Salzmenge proportional ist.

Von dem Lösungsmittel ist der Magnetismus unabhängig, mit steigender Temperatur nimmt er durchweg ab, und zwar bei allen untersuchten Salzen im gleichen Verhältnis.

Molekularmagnetismus — Atommagnetismus.

Als Molekularmagnetismus bezeichnet man das Produkt aus dem spezifischen Magnetismus und dem

Molekulargewicht des betreffenden Stoffes. Von den von Wiedemann gefundenen Gesetzmässigkeiten ist von Wichtigkeit, dass sich der Molekularmagnetismus verschiedener Salze desselben Metalls gleich gross erwies, wenn die Oxydationsstufe des Metalls dieselbe war.

Neuerdings ist von Henrichsen der Molekularmagnetismus einer Anzahl organischer Verbindungen nach der von Wiedemann angewandten Methode bestimmt. Wie sich hierbei ergab, kann der

Molekularmagnetismus aus passend gewählten Atommagnetismen (Atommagnetismus = Specif. Magnetismus × Atomgewicht) berechnet werden.

Derselbe ist also eine additive Eigenschaft. Die von Henrichsen untersuchten Stoffe erwiesen sich sämtlich als diamagnetisch.

Die meisten Verbindungen z. B. Oxyde und Salze verhalten sich wie ihr Metall, so sind die Eisensalze gleichfalls paramagnetisch. Doch giebt es auch Ausnahmen hiervon, wie z. B. das gelbe Blutlaugensalz, ein Eisensalz, diamagnetisch ist.

Namen-Register.

Sach-Register.

Lehrer-Zeitung: Wenn eine kurzgedrängte **physikalische Geographie** aus der Feder eines so tüchtigen Fachmannes, wie es Prof. Günther in München ist, erscheint, so ist von vornherein zu erwarten, daß das nur etwas Gutes sein kann. Jeder, der das Buch liest, wird sehen, daß er sich in dieser Erwartung nicht getäuscht hat.

Ausland: **Kaum je ist mir ein Buch zu Gesicht gekommen,** das wie Rebmann's **„der menschliche Körper** und **Gesundheitslehre“** auf so kleinem Raum ein so klares Bild von dem Bau und den Thätigkeiten des menschlichen Körpers geboten hätte. Ich stehe nicht an, das Werkchen als ein **für den Unterricht höchst brauchbares** zu bezeichnen.

Littbl. d. dtsch. Lehrerztg.: Die beiden Bändchen **„Hartmann von Aue** 2c.“ und **„Walther von der Vogelweide“** geben eine Auswahl des **Besten aus dem Besten** unserer **altklassischen deutschen Litteratur** im ursprünglichen Text.

Allg. Zeitung (München): Ellinger bietet in **„Kirchenlied und Volkslied,** geistliche und weltliche Lyrik des 17. und 18. Jahrhunderts bis auf Klopstock“ den Schülern ein Handbuch, das den Verständigeren für den deutschen Unterricht gewiß **hochwillkommen** ist.

Berl. philolog. Wochenschrift: **Steuding, griechische und römische Mythologie.** Die überaus schwierige Aufgabe, den wesentlichsten Inhalt auf nur 140 Kleinoktavseiten übersichtlich und gemeinverständlich darzustellen, ist von dem Verfasser des vorstehenden, in der bekannten Art der „Sammlung Göschen“ ausgestatteten Büchleins **in höchst anerkennenswerter Weise gelöst worden.**

Zeitschr. f. dtsch. Unterricht: Die **„Althochdeutsche Litteratur“** Schaufflers ist eine **hocherfreuliche Gabe;** sie beruht überall auf den neuesten Forschungen und giebt das Wichtigste in knappster Form.

Natur: Es ist geradezu erstaunlich, wie es der rühmlichst bekannte Verlag ermöglicht, für **so enorm billige Preise** so **vorzüglich ausgestattete Werkchen** zu liefern. Das vorliegende Bändchen bringt in knapper und verständlicher Form das Wissenswerteste der **Mineralogie** zum Ausdruck. Saubere Abbildungen erleichtern das Verständnis.

Globus: **Es ist erstaunlich, wie viel diese kleine Kartenkunde bringt,** ohne an Klarheit zu verlieren, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß **viele Abbildungen** den Raum stark beengen. **Vortrefflich** wird die **Kartenprojektionslehre** und die **Topographie** geschildert.

Nationalzeitg.: **Es** ist **bis jetzt in der deutschen Litteratur wohl noch nicht dagewesen,** daß ein Leinwandband von fast 300 Seiten **in vorzüglicher Druck- und Papierausstattung** zu einem **Preis** zu haben **war,** wie ihn die „Sammlung Göschen“ in ihrem neuesten Bande, **Max Koch's Geschichte der deutschen Litteratur** für den Betrag von **sage achtzig Pfennige** der deutschen Leserwelt bietet.

Leipziger Zeitung: Wer sich rasch einen guten Ueberblick über das Gebiet der deutschen Heldensage verschaffen will, ohne eigene intensivere Studien machen zu können, der greife getrost zu dem Büchlein von Jiriczek.

Prakt. Schulmann: Ein **Meisterstück kurzen** und **bündigen und doch klaren** und **vielsagenden Ausdrucks** wie die „De

Litteraturgeschichte" von Prof. M. Koch ist auch die vorliegende „**Deutsche Geschichte im Mittelalter**".

Natur: In der **Chemie** von Dr. Klein empfängt der Schüler fast mehr, wie er als Anfänger bedarf, mindestens aber so viel, daß er das Wissenswürdigste als unentbehrliche Grundlage **zum Verständnisse** der **Chemie** empfängt. . .

Kunst f. Alle (München): **K. Kimmich** behandelt **in** seinem Bändchen, „Zeichenschule" benannt, in **knapper, kerniger, sachlich-zielbewußter Form** das weite Gebiet des bildmäßigen Zeichnens und Malens. . . . Gleich nutzbringend und in reichstem Maße bildend für Lehrer, Schüler und Liebhaberkünstler, möchte ich das **wirklich vorzügliche Werk** mit warmen anerkennenden Worten der Einführung in Schule, Haus und Werkstatt zugänglich machen. Die Ausstattung ist dabei eine so vornehme, daß mir der Preis von 80 Pfennigen für das gebundene Werk von 138 Seiten kl. 8° wirklich **lächerlich billig** erscheint. Nicht weniger als 17 Tafeln in Ton-, Farben- und **Golddruck**, sowie 135 Voll- und Textbilder illustrieren den **äußerst gesunden Lehrgang** dieser Zeichenschule in **feinfühlender Weise**.

Schwäb. Merkur: **Prof. G. Mahler** in Ulm legt uns eine Darstellung der **ebenen Geometrie** vor, die bis zur Ausmessung des Kreises einschließlich geht. Besondere Sorgfalt ist der Auswahl und Anordnung der Figuren zu teil geworden, deren saubere **Ausführung** in 2 Farben angenehm berührt.

Globus: Hoernes, **Urgeschichte.** Der bewährte Forscher auf **vorgeschichtlichem Gebiete** giebt hier in knappster Form die lehrreiche Zusammenstellung des Wissenswertesten der Urgeschichte. **Vortrefflich geeignet zur Einführung und zum Ueberblick.**

Jahresberichte der Geschichtswissenschaft: **Hommel**, auf dem Gebiet der altorientalischen Geschichte eine anerkannte Autorität, behandelt in diesem Bändchen die morgenländische Geschichte mit großer Genauigkeit und wissenschaftlicher Gründlichkeit in **knappster** Form. Das kleine Büchlein muß warm empfohlen werden.

Lpzgr. Ztg. (Wissensch. Beil.): „Die **Pflanze**" **von Dr. E. Dennert** können wir bestens empfehlen. In kürzester, knappester, **sehr klarer und verständlicher Form** weiß sein Verfasser alles Wissenswerteste über den inneren und äußeren Bau und über die Lebensverrichtungen der Pflanze zur Anschauung zu bringen, wozu seine **ganz vortrefflichen, selbstgezeichneten Textabbildungen** außerordentlich viel beitragen helfen.

Schwäb. Merkur: Die **Römische Altertumskunde** von **Dr. Le[o] Bloch** behandelt kurz und klar die Verfassungsgeschichte, die Staatsgewalten, Heerwesen, Rechtspflege, Finanzwesen, Kultus, das Haus, die Kleidung, die Bestattung und andere öffentliche und häusliche Einrichtungen der Römer . . . .

Weimarsche Zeitg.: **Waltharilied.** Mit dieser Uebersetzung wird uns eine hochwillkommene und von Litteraturfreunden **längst** ersehnte Gabe geboten. . . . Von einer guten Uebersetzung ist zu ver[lan]gen, daß sie, sinn- und zugleich möglichst **wortgetreu**, ohne dem Ur[text] , wie der deutschen Sprache Gewalt anzuthun, den Geist des Original[s]

klar und ungetrübt wiederspiegele. Dieser Forderung gerecht zu werden, hat Althof in meisterhafter Weise verstanden.

Blätter f. d. bayr. Gymn.-Schulw.: Swoboda, Griech. Geschichte. Schon der Name und der Ruf des Verfassers bürgt dafür, daß wir nicht etwa bloß eine trockene Kompilation vor uns haben, überall zeigen sich die Spuren selbständiger Arbeit.

Prakt. Schulmann: Seyfert, Schulpraxis. Es wird in gedrängter Darstellung ein reicher, wohldurchdachter, den neuesten pädagogischen Bestrebungen gerecht werdender Inhalt geboten und für den, der tiefer eindringen will, ist ...

nachweise
Zei
der rühri
Arithmet
hochgeach
tragen .
Geschick z
bau des
möglichst
faßte. –
Prof. Th
Ausstatt
reichen v
orientier
Gr
Kleinpau
eine Fül
einigerma
verschaffe
Bücher ü
ausgebrei
Ausdauer
geschickt z
Sta
geistvolle
Ende mit
des römi
haupt bes
ständige
Me

ologie seine schwierige Aufgabe vortrefflich gelöst. In allen Fragen vertritt er den neuesten und letzten Standpunkt.

Schweizeris ... die Perspektive von Freyberger ... nen von Becker durchgeht, wird sein ... für so wenig Geld wird wohl kaum ... ationen sind sauber und exakt. Der Te ... da, wo er mehr andeutet als ausführt.

K. J. K.